



**Paula Cristina Ramos  
Soares e Santos**

**Novos sistemas luminescentes contendo  
lantanídeos: de compostos de coordenação a  
nanomateriais**



**Paula Cristina Ramos  
Soares e Santos**

**Novos sistemas luminescentes contendo  
lantanídeos: de compostos de coordenação a  
nanomateriais**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química, realizada sob a orientação científica da Doutora Helena Isabel Seguro Nogueira e do Doutor Tito da Silva Trindade, Professores Auxiliares do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Apoio financeiro no âmbito  
da bolsa de Doutoramento concedida  
pela Universidade de Aveiro.

## **o júri**

presidente

**Doutor Joaquim Manuel Vieira**

Professor Catedrático do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro

**Doutor Carlos Frederico de Gusmão Campos de Geraldês**

Professor Catedrático da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

**Doutor Júlio Domingos Pedrosa da Luz de Jesus**

Professor Catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Doutor Luís António Ferreira Martins Dias Carlos**

Professor Associado com Agregação do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

**Doutora Ana Cristina Moreira Freire**

Professora Associada da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

**Doutora Helena Isabel Seguro Nogueira**

Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Doutor Tito da Silva Trindade**

Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

## agradecimentos

Aos Professores Doutores Helena Nogueira e Tito Trindade, orientadores deste trabalho, pela formação científica que me proporcionaram, pelo apoio e incentivo constantes, bem como pela amizade que esteve sempre presente. Aos Professores Doutores Luís Carlos e Rute Sá Ferreira pelas medidas de luminescência no estado sólido e pela disponibilidade para a discussão de resultados e ao Doutor Duarte Ananias pelas medidas de luminescência nas amostras de érbio. Ao Professor Doutor Vitor Félix e ao Doutor Filipe Almeida Paz todo o apoio prestado ao nível da cristalografia. Ao Professor Doutor João Rocha e ao seu grupo pela aquisição dos espectros de RMN no estado sólido e pela discussão de resultados. Ao Professor Doutor Augusto Tomé e ao Doutor Roger Enes pelo apoio, sugestões e discussão de resultados no âmbito do trabalho relacionado com o fulereno. Ao Professor Doutor Paulo Ribeiro Claro pelos cálculos *ab initio* efectuados e à Licenciada Sandra Cruz pela colaboração na espectroscopia de Raman no âmbito do trabalho relacionado com as ditiopiridinas. Aos Professores Doutor Armando Duarte e Doutora Eduarda Santos pela disponibilidade de utilização do espectrofluorímetro para as medidas de fotoluminescência de amostras em solução. À Professora Doutor Rosário Domingues pelo apoio prestado ao nível da espectrometria de massa.

Aos técnicos dos Departamentos de Química, de Engenharia Cerâmica e do Vidro, e de Física e do Laboratório Central de Análises que contribuíram para a realização de diversas análises, tais como RMN em solução, análise elementar, espectrometria de massa, difracção de raios-X de pós, ICP, SEM EDS, TEM, difracção de electrões, análise de AFM, triboluminescência, TG, DSC.

Aos colegas que comigo partilharam o Laboratório de Inorgânica. Em particular, à amiga e colega Filipa Sousa colaboradora em trabalhos paralelos. À Alzira Yamasaki companheira de algumas lutas.

Enfim, a todos os docentes, colegas e funcionários que não destaquei mas, directa ou indirectamente, ajudaram de alguma forma.

À Universidade de Aveiro pela bolsa de Doutoramento concedida e à Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) e ao FEDER por uma bolsa de investigação no âmbito do projecto POCTI/35378/QUI/2000. À Fundação Calouste Gulbenkian e à 36<sup>th</sup> International Conference on Coordination Chemistry pelos subsídios para participação em congressos internacionais no estrangeiro.

Aos meus pais que criaram condições que me permitiram escolher este caminho.

Ao Paulo que me incentivou e apoiou em todas as opções.



## palavras-chave

Complexos de lantanídeos, luminescência, nanomateriais, fulerenos.

## resumo

Esta dissertação teve por objectivo a síntese e caracterização de novos sistemas luminescentes contendo lantanídeos, ao nível molecular (compostos de coordenação) e em nanomateriais.

Investigaram-se os modos de coordenação de diversos ligandos aromáticos ambidentados dadores de O, N e/ou S a iões lantanídeo(III) (La, Sm, Eu, Gd, Tb, Er e Tm), em particular ao Eu e ao Tb devido às suas propriedades de luminescência.

Na coordenação utilizaram-se derivados de ácidos piridinocarboxílicos, tais como os ácidos picolínico, 3-hidroxipicolínico, 2-hidroxinicotínico e 2-aminonicotínico.

Também foram utilizados ligandos derivados do ácido benzóico, nomeadamente os ácidos 2,6-dihidroxibenzóico, antranílico, e tio-salicílico. Seleccionaram-se alguns dos complexos obtidos, para preparar novos materiais através da sua inserção em matrizes sólidas (nanopartículas de sílica).

Investigou-se a coordenação de derivados do [60]fulereno a iões lantanídeo(III). Este tópico envolveu a derivatização do [60]fulereno com o ácido 5-formil-salicílico, o éter 4'-formilbenzo-15-coroa-5 ou o malonato de dietilo, de modo a obter o [60]fulereno com grupos dadores de O adequados à coordenação.

Prepararam-se filmes nanoestruturados de prata que foram depositados em nanopartículas compósitas de  $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  e investigou-se uma possível intensificação da luminescência do  $\text{Eu}^{3+}$ .

Estudaram-se as propriedades de luminescência para a generalidade dos sistemas preparados.

**keywords**

Lanthanide complexes, luminescence, nanomaterials, fullerenes.

**abstract**

The aim of this thesis was the synthesis and characterization of novel luminescent systems containing lanthanides, at molecular level (coordination compounds) and in nanomaterials.

Coordination modes of several aromatic ambidentate ligands, with O, N and/or S donor atoms, with lanthanide(III) ions (La, Sm, Eu, Gd, Tb, Er and Tm) were investigated, particularly with Eu and Tb due to their luminescence properties.

Pyridine carboxylic acids were used for coordination, such as picolinic, 3-hydroxypicolinic, 2-hydroxynicotinic and 2-aminonicotinic acids.

Derivatives of benzoic acid were also used, namely the 2,6-dihydroxybenzoic, anthranilic and thiosalicylic acids.

Some of the complexes obtained were selected and used to prepare novel materials by their inclusion in solid matrices (silica nanoparticles).

The coordination of [60]fullerene derivatives with lanthanide(III) ions was investigated. [60]Fullerene was derivatized using 5-formylsalicylic acid, 4'-formylbenzo-15-crown-5 or diethyl malonate, in order to have the [60]fullerene containing O donor atoms able to coordination.

Silver nanostructured films were prepared and were deposited in nanoparticles composites of  $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ . The possible enhancement of the luminescence of  $\text{Eu}^{3+}$  in this system was investigated.

Luminescence studies were carried out for the generality of the prepared materials.



## Índice

Agradecimentos .....	iii
Resumo .....	iv
Abstract .....	v
Índice .....	vi
Lista de Publicações .....	xii
Lista de Abreviaturas e Símbolos .....	xiv
Lista de Figuras .....	xvi
Lista de Tabelas .....	xx

## Capítulo 1 - Introdução geral

1.1 Química de coordenação de lantanídeos.....	3
1.1.1 Considerações gerais sobre a química dos lantanídeos.....	3
1.1.2 Complexos de lantanídeos(III) .....	7
1.2 Complexos luminescentes de lantanídeos(III) .....	11
1.2.1 Conceitos gerais de luminescência .....	11
1.2.2 Luminescência dos íons lantanídeo(III) .....	14
1.3 Aplicação de complexos de lantanídeos no desenvolvimento de materiais luminescentes .....	18
1.4 Referências .....	20

## Capítulo 2 - Complexos de lantanídeos com derivados de ácidos piridinocarboxílicos

2.1 Introdução .....	25
2.1.1 Ácido picolínico.....	25
2.1.2 Ácido 3-hidroxicolínico .....	27
2.1.3 Ácido 2-hidroxicotínico .....	28
2.1.4 Ácido 2-aminocotínico .....	31

2.2 Complexos do ácido picolínico.....	32
2.2.1 Métodos de síntese .....	32
2.2.2 Estruturas cristalinas.....	33
2.2.3 Caracterização por espectroscopia vibracional e RMN.....	37
2.2.4 Estudos de fotoluminescência.....	39
2.3 Complexos do ácido 3-hidroxipicolínico .....	42
2.3.1 Métodos de síntese .....	42
2.3.2 Estrutura cristalina.....	42
2.3.3 Caracterização por espectroscopia vibracional e RMN.....	47
2.3.4 Estudos de fotoluminescência.....	48
2.4 Complexos do ácido 2-hidroxinicotínico .....	51
2.4.1 Métodos de síntese .....	51
2.4.2 Estruturas cristalinas.....	51
2.4.3 Caracterização por espectroscopia vibracional e RMN.....	54
2.4.4 Estudos de fotoluminescência.....	56
2.5 Complexos do ácido 2-aminonicotínico.....	63
2.5.1 Métodos de síntese .....	63
2.5.2 Caracterização por espectroscopia vibracional.....	64
2.5.3 Estudos de fotoluminescência.....	66
2.6 Aplicação em nanomateriais fotoluminescentes.....	68
2.7 Conclusões.....	75
2.8 Parte experimental.....	78
2.8.1 Síntese de complexos do ácido picolínico, <b>1-5</b> .....	78
2.8.2 Síntese de complexos do ácido 3-hidroxipicolínico, <b>6-11</b> .....	79
2.8.3 Síntese de complexos do ácido 2-hidroxinicotínico, <b>12-17</b> .....	80
2.8.4 Síntese de complexos do ácido 2-aminonicotínico, <b>18-20</b> .....	80
2.8.5 Preparação de nanomateriais de SiO <sub>2</sub> .....	81
2.9 Referências .....	83

## Capítulo 3 - Complexos de lantanídeos com derivados do ácido benzóico

3.1 Introdução .....	89
3.1.1 Ácido 2,6-dihidroxibenzóico .....	89
3.1.2 Ácido antranílico.....	90
3.1.3 Ácido tio-salicílico.....	92
3.2 Complexos do ácido 2,6-dihidroxibenzóico .....	92
3.2.1 Métodos de síntese.....	92
3.2.2 Estruturas cristalinas .....	93
3.2.3 Caracterização por espectroscopia vibracional e RMN .....	99
3.2.4 Estudos de luminescência.....	102
3.3 Complexos do ácido antranílico .....	107
3.3.1 Métodos de síntese.....	107
3.3.2 Caracterização por espectroscopia vibracional.....	107
3.3.3 Estudos de fotoluminescência .....	109
3.4 Complexos do ácido tio-salicílico .....	110
3.4.1 Métodos de síntese.....	110
3.4.2 Caracterização por espectroscopia vibracional.....	111
3.4.3 Estudos de fotoluminescência .....	113
3.5 Aplicação em nanomateriais fotoluminescentes .....	114
3.6 Conclusões .....	116
3.7 Parte experimental .....	119
3.7.1 Síntese de complexos do ácido 2,6-dihidroxibenzóico, <b>1-3</b> e <b>5</b> .....	119
3.7.2 Síntese de complexos do ácido antranílico, <b>6-8</b> .....	120
3.7.3 Síntese de complexos do ácido tio-salicílico, <b>9-11</b> .....	121
3.7.4 Preparação de nanomateriais de SiO <sub>2</sub> .....	121
3.8 Referências .....	122

## Capítulo 4 - Estudos de coordenação de lantanídeos com derivados de [60]fulereno

4.1 Introdução.....	127
4.1.1 [60]Fulereo.....	127
4.1.2 Compostos de lantanídeos com [60]fulereno.....	128
4.1.3 Derivatização química do [60]fulereno .....	129
4.2 Compostos de lantanídeos com [60]fulereno derivatizado com o ácido 5-formil-salicílico .....	133
4.2.1 Métodos de síntese .....	133
4.2.2 Caracterização espectroscópica.....	134
4.2.3 Estudos de fotoluminescência.....	138
4.3 Compostos de lantanídeos com [60]fulereno derivatizado com 4'-formilbenzo-15-coroa-5 .....	139
4.3.1 Métodos de síntese .....	139
4.3.2 Estrutura cristalina.....	142
4.3.3 Caracterização espectroscópica.....	144
4.3.4 Estudos de fotoluminescência .....	153
4.4 Compostos de lantanídeos com [60]fulereno derivatizado com malonato de dietilo ..	157
4.4.1 Métodos de síntese .....	157
4.4.2 Caracterização espectroscópica.....	158
4.5 Conclusões.....	159
4.6 Parte experimental.....	161
4.6.1 Síntese de complexos de lantanídeos com ácido 5-formil-salicílico, <b>1-3</b> .....	161
4.6.2 Derivatização do [60]fulereno com ácido 5-formil-salicílico, <b>4</b> .....	162
4.6.3 Síntese <i>one-pot</i> de compostos de lantanídeos contendo [60]fulereno derivatizado com ácido 5-formil-salicílico, <b>5-6</b> .....	162
4.6.4 Síntese de compostos de lantanídeos com 4'-formilbenzo-15-coroa-5, <b>7-9</b> .....	162
4.6.5 Síntese de [Tb(acac)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> , <b>10</b> .....	163
4.6.6 Derivatização do [60]fulereno com 4'-formilbenzo-15-coroa-5, <b>11</b> .....	163
4.6.7 Síntese de compostos de lantanídeos com [60]fulereno derivatizado com 4'-formilbenzo-15-coroa-5, <b>12-14</b> .....	164

4.6.8 Síntese <i>one-pot</i> de compostos de lantanídeos contendo [60]fulereno derivatizado com 4'-formilbenzo-15-coroa-5, <b>15-16</b> .....	164
4.6.9 Derivatização do [60]fulereno com malonato de dietilo, <b>17</b> .....	164
4.7 Referências .....	165

## Capítulo 5 - Nanoestruturas compósitas contendo Ag e Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

5.1 Introdução .....	171
5.2 Complexos de prata(I) com 2,2'-ditiopiridina e 4,4'-ditiopiridina.....	173
5.3 Preparação de filmes híbridos nanoestruturados Ag/2,2'-ditiopiridina .....	174
5.4 Estudos dos modos de adsorção de 2,2'-ditiopiridina e 4,4'-ditiopiridina a nanopartículas de Ag .....	176
5.4.1 2,2'-Ditiopiridina .....	177
5.4.2 4,4'-Ditiopiridina .....	182
5.5 Nanopartículas compósitas de Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> acopladas a nanopartículas de Ag.....	185
5.6 Conclusões .....	188
5.7 Parte experimental .....	189
5.7.1 Síntese de [Ag(2dtpy)]NO <sub>3</sub> e [Ag(4dtpy)]NO <sub>3</sub> , <b>1-2</b> .....	189
5.7.2 Preparação de filmes nanoestruturados de [Ag(2dtpy)]NO <sub>3</sub> .....	189
5.7.3 Preparação de amostras para SERS .....	190
5.7.4 Preparação de nanopartículas compósitas de Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> e (Ag/2dtpy)/Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> .....	190
5.8 Referências .....	192

## Apêndices

Apêndice 1 Reagentes e técnicas de caracterização .....	197
Apêndice 2 Dados cristalográficos .....	203





## Lista de Publicações

(resultantes desta tese)

1. H. I. S. Nogueira, **P. C. R. Soares-Santos**, S. M. G. Cruz, T. Trindade, “Adsorption of 2,2′-Dithiodipyridine as a Tool for the Assembly of Silver Nanoparticles”, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12/8, 2339-2342.
2. **P. C. R. Soares-Santos**, H. I. S. Nogueira, V. Félix, M. G. B. Drew, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, T. Trindade, “Novel Lanthanide Luminescent Materials Based on Complexes of 3-Hydroxypicolinic Acid and Silica Nanoparticles”, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 100-108.
3. F. A. Almeida Paz, **P. C. R. Soares-Santos**, H. I. S. Nogueira, J. Klinowski, T. Trindade, “Tetrabutylammonium 2,6-dihydroxybenzoate 2,6-dihydroxybenzoic acid solvate”, *Acta Crystallogr. Sect. E*, **2003**, E59, o506-o508.
4. H. I. S. Nogueira, S. M. G. Cruz, **P. C. R. Soares-Santos**, P. J. Ribeiro-Claro, T. Trindade, “Surface adsorption of 4,4′-dithiopyridine and 2,2′-dithiopyridine on silver nanoparticles”, *J. Raman Spectrosc.*, **2003**, 34/5, 350-356.
5. **P. C. R. Soares-Santos**, H. I. S. Nogueira, V. Félix, M. G. B. Drew, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, T. Trindade, “Synthesis and crystal structure of  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Er}(\text{pic})_4] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ : a new infrared emitter”, *Inorg. Chem. Commun.*, **2003**, 6, 1234-1238.
6. **P. C. R. Soares-Santos**, H. I. S. Nogueira, F. A. Almeida Paz, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, J. Klinowski, T. Trindade, “Synthesis, crystal structure and spectroscopic properties of  $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Ln}(2,6\text{-dihb})_5(\text{H}_2\text{O})_2]$  (Ln = Sm and Tb)”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 19, 3609-3617.
7. **P. C. R. Soares-Santos**, H. I. S. Nogueira, João Rocha, V. Félix, M. G. B. Drew, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, T. Trindade, “Lanthanide complexes of 2-hydroxynicotinic acid and the crystal structures of  $[\text{Ln}(\text{HnicO})_2(\mu\text{-HnicO})(\text{H}_2\text{O})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Ln = Tb and Eu)”, *Polyhedron*, **2003**, 22/27, 3529-3539.
8. **P. C. R. Soares-Santos**, H. I. S. Nogueira, R. Sá Ferreira, F. A. Almeida Paz, L. Carlos, J. Klinowski, T. Trindade, “Novel luminescent materials based on an Europium(III) complex of 2,6-dihydroxybenzoic acid, and the crystal structure of  $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Eu}(2,6\text{-Hdihb})_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ ”, *J. Alloys Compd.*, **2004**, 374(1-2), 344-348.
9. **P. C. R. Soares-Santos**, T. Trindade, A. C. Tomé, J. Rocha, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, F. A. Almeida Paz, J. Klinowski, H. I. S. Nogueira, “Lanthanide compounds containing a benzo-15-crown-5 derivatised [60]fullerene and the related  $[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_2(\text{acac})] \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_5$  supramolecular adduct”, *New J. Chem.*, **2004**, 28, 1352-1358.



## Lista de Abreviaturas e Símbolos

2,6-H <sub>2</sub> dhb	ácido 2,6-dihidroxibenzóico
2dtpy	2,2'-ditiopiridina
4dtpy	4,4'-ditiopiridina
acac <sup>-</sup>	anião acetilacetato
AFM	modulação rápida de amplitude (do inglês <i>Fast Amplitude Modulation</i> )
aq	aquoso
Ar	grupo arilo
bipy	2,2'-bipiridina
CCDB	<i>Cambridge Crystallographic Data Base</i>
CP MAS	rotação segundo o ângulo mágico com polarização cruzada (do inglês <i>Cross polarization with Magic-Angle Spinning</i> )
DMSO	dimetilsulfóxido
DMSO-d <sub>6</sub>	dimetilsulfóxido hexadeuterado
EDS	espectroscopia de energia dispersiva (do inglês <i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> )
Et	grupo etilo
h	horas
H <sub>2</sub> nicO	ácido 2-hidroxinicotínico
H <sub>2</sub> salCHO	ácido 5-formil-salicílico
H <sub>2</sub> salS	ácido tio-salicílico
Hant	ácido antranílico
HnicNH <sub>2</sub>	ácido 2-aminonicotínico
Hpic	ácido picolínico
HpicOH	ácido 3-hidroxipicolínico
ICDD	<i>The International Centre for Diffraction Data</i>
IV	infravermelho
<i>J</i>	constante de acoplamento (em Hz)
L	ligando
Ln	lantânídeo
M	metal

m/z	relação massa/carga
MALDI-TOF	ionização por laser assistida por matriz - com analisador de tempo de voo (do inglês <i>Matrix-Assisted Laser Desorption Ionisation-Time Of Flight mass spectrometry</i> )
MRI	imagem por ressonância magnética (do inglês <i>Magnetic Resonance Imaging</i> )
${}^n\text{Bu}_4\text{N}^+$	catião tetrabutilamônio
$\text{p}K_{\text{a}}$	constante de ionização ácida
ppm	partes por milhão
$q$	eficiência quântica da emissão do nível ${}^5\text{D}_0$ do $\text{Eu}^{3+}$
RMN	ressonância magnética nuclear
SEM	microscopia electrónica de varrimento (do inglês <i>Scanning Electron Microscopy</i> )
SERS	intensificação da difusão de Raman por efeito de superfície (do inglês <i>Surface Enhanced Raman Scattering</i> )
t.a.	temperatura ambiente
TEM	microscopia electrónica de transmissão (do inglês <i>Transmission Electron Microscopy</i> )
TEOS	tetraetoxissilano
u.a.	unidades arbitrárias
UV	ultravioleta
Vis	visível
$\Delta$	aquecimento
$\delta$	desvio químico em relação ao tetrametilsilano (em ppm); vibração de deformação no plano em espectroscopia vibracional
$\gamma$	vibração de deformação fora do plano em espectroscopia vibracional
$\lambda$	comprimento de onda (em nm)
$\nu$	vibração de elongação
$\nu_{\text{as}}$	vibração de elongação assimétrica
$\nu_{\text{s}}$	vibração de elongação simétrica
$\tau$	tempo de vida; vibração de torsão em espectroscopia vibracional

# Lista de Figuras

## Capítulo 1

Figura 1.1 Variação do raio iónico ( $\text{Ln}^{3+}$ ) e metálico ( $\text{Ln}$ ) para os lantanídeos. ....	5
Figura 1.2 Valores do momento magnético efectivo para os iões $\text{Ln}^{3+}$ observados à temperatura ambiente.....	6
Figura 1.3 Poliedros de coordenação típicos para complexos de lantanídeos(III). ....	8
Figura 1.4 Estruturas cristalinas de $(\text{SmC}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_{10})_n$ , para $n = 2$ , e de $\text{La}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ .....	8
Figura 1.5 Estruturas cristalinas de $[\text{Tb}(\text{dipic})_3]^{3-}$ e de $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(15\text{-coroa-5})]$ .....	10
Figura 1.6 Representação esquemática do efeito antena ou emissão sensibilizada. ....	12
Figura 1.7 Representação esquemática dos processos de absorção e relaxação em complexos de $\text{Ln}(\text{III})$ .....	13
Figura 1.8 Níveis de energia para os iões lantanídeo tripósitivos ( $\text{Sm}$ , $\text{Eu}$ , $\text{Gd}$ , $\text{Tb}$ , $\text{Er}$ ).....	15

## Capítulo 2

Figura 2.1 Ácido picolínico e o sistema de numeração adoptado. ....	25
Figura 2.2 Modo de coordenação do ácido picolínico em quelato- <i>NO</i> . ....	26
Figura 2.3 Ácido 3-hidroxipicolínico e o sistema de numeração adoptado. ....	27
Figura 2.4 Modos de coordenação do ácido 3-hidroxipicolínico: em quelato- <i>NO</i> e em quelato- <i>OO</i> .....	28
Figura 2.5 Ácido 2-hidroxinicotínico e o sistema de numeração adoptado. ....	29
Figura 2.6 Modos de coordenação do ácido 2-hidroxinicotínico: em quelato- <i>NO</i> e em quelato- <i>OO</i> .....	30
Figura 2.7 Ácido 2-aminonicotínico e o sistema de numeração adoptado.....	31
Figura 2.8 Representação do ião de <i>zwitter</i> do ácido 2-aminonicotínico.....	31
Figura 2.9 Modos de coordenação do ácido 2-aminonicotínico: em quelato- <i>NN</i> e em quelato- <i>NO</i> .....	31
Figura 2.10 Diagrama de ORTEP do complexo $[\text{Tb}_2(\text{pic})_8]^{2-}$ . ....	33
Figura 2.11 Representação do empacotamento cristalino de $\text{K}_2[\text{Tb}_2(\text{pic})_8] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ <b>4</b> ao longo do eixo <i>c</i> .....	35
Figura 2.12 Diagrama de ORTEP do complexo $[\text{Er}(\text{pic})_4]^-$ .....	36
Figura 2.13 Espectros de emissão dos complexos $\text{K}_2[\text{Ln}_2(\text{pic})_8] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ : $\text{Ln} = \text{Sm}$ , $\text{Eu}$ e $\text{Tb}$ . ....	39
Figura 2.14 Espectros de excitação dos complexos $\text{K}_2[\text{Ln}_2(\text{pic})_8] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ : $\text{Ln} = \text{Sm}$ , $\text{Eu}$ e $\text{Tb}$ .....	49
Figura 2.15 Curvas de decaimento dos complexos $\text{K}_2[\text{Ln}_2(\text{pic})_8] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ : $\text{Ln} = \text{Eu}$ e $\text{Tb}$ . ....	40
Figura 2.16 Espectros de emissão no IV do complexo $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Er}(\text{pic})_4] \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ : a 77 K e no gráfico inserido a 300 K. Diagrama de energias do ião $\text{Er}^{3+}$ . ....	42
Figura 2.17 Diagrama de ORTEP do complexo $[\text{Eu}(\text{picOH})_2(\mu\text{-Hpico})(\text{H}_2\text{O})]$ .....	43
Figura 2.18 Representação da cadeia polimérica $\{\text{Eu}(\text{picOH})_2(\mu\text{-Hpico})(\text{H}_2\text{O})\}_n$ ao longo do eixo <i>c</i> . ....	45
Figura 2.19 Representação do empacotamento cristalino do complexo <b>7</b> ao longo do eixo <i>c</i> das cadeias poliméricas unidimensionais, $\{\text{Eu}(\text{picOH})_2(\mu\text{-Hpico})(\text{H}_2\text{O})\}_n$ . ....	46
Figura 2.20 Espectros de emissão dos complexos $[\text{Ln}(\text{picOH})_2(\mu\text{-Hpico})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ : $\text{Ln} = \text{Sm}$ , $\text{Eu}$ e $\text{Tb}$ . ....	49
Figura 2.21 Fotografia de uma pastilha do complexo de $\text{Eu}$ <b>7</b> , sob radiação UV. ....	49

Figura 2.22 Espectros de excitação do ligando HpicOH e do complexo [Eu(picOH) <sub>2</sub> (μ-HpicO)(H <sub>2</sub> O)]·3H <sub>2</sub> O <b>7</b> .....	50
Figura 2.23 Curva de decaimento para o complexo [Eu(picOH) <sub>2</sub> (μ-HpicO)(H <sub>2</sub> O)]·3H <sub>2</sub> O <b>7</b> .....	50
Figura 2.24 Diagrama de ORTEP do complexo [Tb(HnicO) <sub>2</sub> (μ-HnicO)(H <sub>2</sub> O)] .....	52
Figura 2.25 Representação em poliedros da cadeia polimérica {Tb(HnicO) <sub>2</sub> (μ-HnicO)(H <sub>2</sub> O)} <sub>n</sub> .....	53
Figura 2.26 Representação do empacotamento cristalino do composto [Tb(HnicO) <sub>2</sub> (μ-HnicO)(H <sub>2</sub> O)] .....	54
Figura 2.27 Espectro de RMN de <sup>13</sup> C MAS de [Eu(HnicO) <sub>2</sub> (μ-HnicO)(H <sub>2</sub> O)]·1,25H <sub>2</sub> O <b>13</b> .....	56
Figura 2.28 Espectros de emissão dos complexos [Ln(HnicO) <sub>2</sub> (μ-HnicO)(H <sub>2</sub> O)]·nH <sub>2</sub> O: Ln = Eu e Tb .....	57
Figura 2.29 Espectro de emissão no IV do complexo [Er(HnicO) <sub>2</sub> (μ-HnicO)(H <sub>2</sub> O)]·4H <sub>2</sub> O <b>16</b> . ....	57
Figura 2.30 Espectros de excitação do ligando H <sub>2</sub> nicO e dos complexos [Ln(HnicO) <sub>2</sub> (μ-HnicO)(H <sub>2</sub> O)]·nH <sub>2</sub> O, Ln = Eu e Tb. ....	58
Figura 2.31 Curvas de decaimento para os complexos [Ln(HnicO) <sub>2</sub> (μ-HnicO)(H <sub>2</sub> O)]·nH <sub>2</sub> O, Ln = Eu e Tb..	59
Figura 2.32 Espectros dos complexos Gd-H <sub>2</sub> nicO <b>14</b> e Gd-HpicOH <b>8</b> : de emissão e de excitação .....	61
Figura 2.33 Espectros de reflectância difusa dos complexos Gd-H <sub>2</sub> nicO <b>14</b> e Gd-HpicOH <b>8</b> . ....	61
Figura 2.34 Representação esquemática do diagrama dos níveis de energia para os catiões Eu <sup>3+</sup> e Tb <sup>3+</sup> e dos níveis de energia S e T dos ligandos nos complexos [Ln(HnicO) <sub>2</sub> (μ-HnicO)(H <sub>2</sub> O)]·nH <sub>2</sub> O e [Ln(picOH) <sub>2</sub> (μ-HpicO)(H <sub>2</sub> O)]·3H <sub>2</sub> O (Ln = Eu, Tb).....	62
Figura 2.35 Espectros de absorção no IV e de difusão de Raman: do ácido 2-aminonicotínico e dos seus complexos <b>18-20</b> . ....	64
Figura 2.36 Espectros de emissão dos complexos [Eu(nicNH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]·8H <sub>2</sub> O e [Tb(nicNH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]·0,5H <sub>2</sub> nicNH <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O .....	67
Figura 2.37 Espectros de excitação dos complexos [Eu(nicNH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]·8H <sub>2</sub> O e [Tb(nicNH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]·0,5H <sub>2</sub> nicNH <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O .....	67
Figura 2.38 Espectro de emissão e curva de decaimento do nanocompósito <b>7</b> /SiO <sub>2</sub> -A .....	70
Figura 2.39 Imagens de SEM de partículas de sílica SiO <sub>2</sub> -A e do nanocompósito <b>7</b> /SiO <sub>2</sub> -A.....	70
Figura 2.40 Espectros de emissão dos nanocompósitos: <b>7</b> /SiO <sub>2</sub> -B e <b>9</b> /SiO <sub>2</sub> -B.....	71
Figura 2.41 Curva de decaimento do nanocompósito <b>7</b> /SiO <sub>2</sub> -B. ....	72
Figura 2.42 Espectros de emissão dos nanocompósitos: <b>13</b> /SiO <sub>2</sub> -B e <b>15</b> /SiO <sub>2</sub> -B.....	74
Figura 2.43 Curvas de decaimento dos nanocompósitos <b>13</b> /SiO <sub>2</sub> -B e <b>15</b> /SiO <sub>2</sub> -B .....	74

## Capítulo 3

Figura 3.1 Ácido 2,6-dihidroxibenzóico e o sistema de numeração adoptado. ....	89
Figura 3.2 Modo de coordenação do ácido 2,6-dihidroxibenzóico em quelato- <i>OO</i> . ....	89
Figura 3.3 Ácido antranílico e o sistema de numeração adoptado. ....	91
Figura 3.4 Modo de coordenação do ácido antranílico em quelato- <i>NO</i> . ....	91
Figura 3.5 Ácido tio-salicílico e o sistema de numeração adoptado. ....	92
Figura 3.6 Modo de coordenação do ácido tio-salicílico em quelato- <i>OS</i> . ....	92

Figura 3.7 Diagrama de ORTEP do complexo aniónico $[\text{Ln}(\text{2,6-Hd}(\text{hb})_5(\text{H}_2\text{O})_2)]^{2-}$ .....	94
Figura 3.8 Representação por poliedros do empacotamento cristalino de $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Ln}(\text{2,6-Hd}(\text{hb})_5(\text{H}_2\text{O})_2)]$ , ao longo do eixo <i>a</i> .....	94
Figura 3.9 Representação por poliedros mostrando as ligações de hidrogénio entre complexos vizinhos, $[\text{Ln}(\text{2,6-Hd}(\text{hb})_5(\text{H}_2\text{O})_2)]^{2-}$ , ao longo do eixo <i>b</i> . ....	97
Figura 3.10 Diagrama de ORTEP de uma fracção da unidade assimétrica de $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{2,6-Hd}(\text{hb})] \cdot (\text{2,6-H}_2\text{d}(\text{hb}))$ <b>4</b> .....	97
Figura 3.11 Empacotamento cristalino de $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{2,6-Hd}(\text{hb})] \cdot (\text{2,6-H}_2\text{d}(\text{hb}))$ <b>4</b> , ao longo do eixo <i>a</i> . Detalhe de $[(\text{2,6-Hd}(\text{hb}))(\text{2,6-H}_2\text{d}(\text{hb}))]_n^{n-}$ com ligações de hidrogénio representadas a verde. ....	99
Figura 3.12 Espectros de emissão dos complexos: <b>1-3</b> , <b>3-EtOH</b> e <b>5</b> . O espectro inserido corresponde à emissão do ligando.....	103
Figura 3.13 Fotografias do complexo <b>3</b> no estado sólido e dissolvido em etanol <b>3-EtOH</b> sob excitação de uma lâmpada de UV.....	103
Figura 3.14 Espectros de emissão dos complexos: <b>2</b> , <b>3</b> e <b>5</b> .....	104
Figura 3.15 Espectro de triboluminescência de cristais do complexo <b>3</b> . ....	105
Figura 3.16 Espectros de excitação dos complexos: <b>1-3</b> , <b>3-EtOH</b> e <b>5</b> . O espectro inserido corresponde à excitação do ligando.....	105
Figura 3.17 Curvas de decaimento dos complexos: <b>2</b> , <b>3</b> , <b>3-EtOH</b> e <b>5</b> . ....	106
Figura 3.18 Espectros de absorção no IV e de difusão de Raman: do ácido antranílico e dos seus complexos <b>6-8</b> .....	108
Figura 3.19 Espectro de emissão e espectro de excitação do complexo $[\text{Tb}(\text{ant})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <b>8</b> . ....	110
Figura 3.20 Espectros de absorção no IV e de difusão de Raman: do ácido tio-salicílico e dos seus complexos <b>9-11</b> .....	111
Figura 3.21 Espectros de emissão dos complexos $[\text{Ln}(\text{HsalS})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ : Ln = Eu e Tb. ....	113
Figura 3.22 Espectros de excitação dos complexos $[\text{Ln}(\text{HsalS})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ : Ln = Eu e Tb. ....	114
Figura 3.23 Espectro de emissão e espectro de excitação do nanocompósito <b>2</b> /SiO <sub>2</sub> .....	115
Figura 3.24 Curva de decaimento do nanocompósito <b>2</b> /SiO <sub>2</sub> . ....	116
Figura 3.25 Imagens de SEM do nanocompósito <b>2</b> /SiO <sub>2</sub> e ampliação da aresta. ....	116

## Capítulo 4

Figura 4.1 [60]Fulereo, C <sub>60</sub> .....	127
Figura 4.2 Compostos de lantanídeos com [60]fulereo: La@C <sub>60</sub> ; Ln(C <sub>60</sub> ) <sub>4</sub> , Ln = Eu e Ho; complexo de Eu(III) com [60]fulereo derivatizado (em solução).....	129
Figura 4.3 Espectro de RMN de <sup>13</sup> C CP MAS do composto <b>4</b> .....	137
Figura 4.4 Resultado da análise por EDS dos compostos <b>5</b> e <b>6</b> .....	138
Figura 4.5 Espectros de emissão dos compostos <b>2</b> , <b>5</b> e <b>3</b> .....	138
Figura 4.6 Espectro de excitação do composto <b>5</b> . ....	139
Figura 4.7 Diagrama de ORTEP do complexo $[\text{Tb}(\text{acac})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ . ....	142



Figura 4.8 Ziguezague supramolecular unidimensional formado por $[\text{Tb}(\text{acac})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_5$ ...	144
Figura 4.9 Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ do composto <b>11</b> em $\text{CDCl}_3$ .....	149
Figura 4.10 Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ CP MAS dos compostos <b>11</b> e <b>12</b> .....	150
Figura 4.11 Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ CP MAS dos compostos <b>7</b> e <b>15</b> .....	151
Figura 4.12 Resultado da análise por EDS dos compostos <b>12-16</b> .....	152
Figura 4.13 Espectros de emissão dos complexos <b>8</b> e <b>9</b> .....	153
Figura 4.14 Espectros de excitação dos complexos <b>8</b> e <b>9</b> .....	154
Figura 4.15 Espectro de emissão e espectro de excitação do complexo <b>10</b> .....	154
Figura 4.16 Espectro de emissão medido a 12 K (inserido a 300 K) e espectro de excitação medido a 300 K (inserido a 12 K) do composto <b>13</b> ..	155
Figura 4.17 Curva de decaimento dos compostos <b>10</b> e <b>13</b> .....	156

## Capítulo 5

Figura 5.1 2,2'-Ditiopiridina e 4,4'-ditiopiridina e o sistema de numeração adoptado.....	172
Figura 5.2 Espectro electrónico de uma solução de DMSO contendo o filme Ag/2dtpy: preparada na altura e após ter sido submetida a ultra-sons durante 10 minutos. ....	175
Figura 5.3 Imagens de TEM: do filme Ag/2dtpy e do filme Ag/2dtpy nanodisperso em DMSO.....	175
Figura 5.4 Imagem de AFM do filme Ag/2dtpy.....	176
Figura 5.5 Espectro de SERS do ligando 2dtpy num colóide aquoso de Ag e espectros de Raman dos sólidos: filme Ag/2dtpy, complexo $[\text{Ag}(2\text{dtpy})]\text{NO}_3$ e ligando 2dtpy. ....	177
Figura 5.6 Modos de adsorção possíveis das moléculas de 2dtpy numa superfície de prata: ambos os anéis de piridina em posição inclinada e um anel de piridina paralelo à superfície e outro perpendicular.....	178
Figura 5.7 Estruturas optimizadas dos conforméros de 2dtpy de menor energia. Energia absoluta para a forma mais estável e energias relativas para as restantes. ....	181
Figura 5.8 Modo de adsorção sugerido para 2dtpy numa superfície de prata; vista geral e vista ao longo do eixo S–S. ....	182
Figura 5.9 Espectro de SERS do ligando 4dtpy num colóide aquoso de Ag e espectro de Raman do ligando 4dtpy sólido. ....	183
Figura 5.10 Modo de adsorção sugerido para 4dtpy numa superfície de prata; vista geral e vista ao longo do eixo S–S mostrando os ângulos CS–SC e CC–SS. ....	185
Figura 5.11 Imagem de TEM de $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ . ....	186
Figura 5.12 Difractograma de raios-X de pós de $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ e valores tabelados para a fase cristalina $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .....	187
Figura 5.13 Espectro de emissão das nanopartículas compósitas de $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ .....	187

# Lista de Tabelas

## Capítulo 1

Tabela 1.1 Abundância natural dos lantanídeos na crosta terrestre e a composição dos lantanídeos na Monazite, no Xenótimo e na Bastnasite .....	4
---	---

## Capítulo 2

Tabela 2.1 Comprimentos das ligações na esfera de coordenação do complexo <b>4</b> . ....	34
Tabela 2.2 Parâmetros das células unitárias para os complexos $K_2[Ln_2(pic)_8] \cdot nH_2O$ <b>1-4</b> . ....	34
Tabela 2.3 Comprimentos e ângulos das ligações na esfera de coordenação do complexo <b>5</b> . ....	36
Tabela 2.4 Dados espectroscópicos do ácido picolínico e dos seus complexos <b>1-5</b> . ....	38
Tabela 2.5 Tempos de vida nos complexos $K_2[Ln_2(pic)_8] \cdot nH_2O$ ( $Ln = Eu$ <b>2</b> , $Tb$ <b>4</b> ) e $X[Ln(pic)_4] \cdot nH_2O$ .....	41
Tabela 2.6 Comprimentos e ângulos das ligações na esfera de coordenação do complexo <b>7</b> . ....	44
Tabela 2.7 Distâncias e ângulos entre átomos dadores e aceitadores das ligações de hidrogénio no composto <b>7</b> . ....	45
Tabela 2.8 Dados espectroscópicos do ácido 3-hidroxicolínico e dos seus complexos <b>6-11</b> . ....	47
Tabela 2.9 Comprimentos e ângulos das ligações na esfera de coordenação dos complexos <b>13 e 15</b> . ....	52
Tabela 2.10 Dados de espectroscopia vibracional do ácido 2-hidroxicotínico e dos seus complexos <b>12-17</b> . ....	55
Tabela 2.11 Dados de espectroscopia vibracional do ácido 2-aminocotínico e dos seus complexos <b>18-20</b> . ....	65
Tabela 2.12 Valores de $\tau$ e $q$ para alguns complexos de $Hpic$ , $HpicOH$ e $H_2nicO$ e para os respectivos nanocompósitos. ....	77
Tabela 2.13 Dados de análise elementar dos complexos do ácido picolínico <b>1-5</b> . ....	78
Tabela 2.14 Dados de análise elementar dos complexos do ácido 3-hidroxicolínico <b>6-11</b> . ....	79
Tabela 2.15 Dados de análise elementar dos complexos do ácido 2-hidroxicotínico <b>12-17</b> . ....	80
Tabela 2.16 Dados de análise elementar dos complexos do ácido 2-aminocotínico <b>18-20</b> . ....	81
Tabela 2.17 Quantidade de complexo utilizada na preparação dos nanomateriais complexo/ $SiO_2$ .....	82

## Capítulo 3

Tabela 3.1 Comprimentos de ligação na esfera de coordenação dos complexos <b>1-3</b> . ....	95
Tabela 3.2 Ângulos de ligação na esfera de coordenação dos complexos <b>1-3</b> . ....	95
Tabela 3.3 Distâncias e ângulos entre átomos dadores e aceitadores das ligações de hidrogénio nos complexos <b>1-3</b> . ....	96

Tabela 3.4 Distâncias e ângulos entre átomos dadores e aceptadores das ligações de hidrogénio do composto <b>4</b> .....	98
Tabela 3.5 Dados de espectroscopia vibracional do ácido 2,6-dihidroxibenzóico, dos seus complexos <b>1-3</b> , do seu sal de tetrabutylamónio e do composto <b>4</b> .....	100
Tabela 3.6 Dados de RMN do ácido 2,6-dihidroxibenzóico e dos seus complexos <b>1-3</b> .....	101
Tabela 3.7 Tempos de vida nos complexos de Eu e Tb com o ácido 2,6-dihidroxibenzóico. ....	107
Tabela 3.8 Dados de espectroscopia vibracional do ácido antranílico e dos seus complexos <b>6-8</b> . ....	108
Tabela 3.9 Dados de espectroscopia vibracional do ácido tio-salicílico e dos seus complexos <b>9-11</b> .....	112
Tabela 3.10 Dados de análise elementar dos complexos <b>1-3</b> , do sal de tetrabutylamónio do ácido 2,6-dihidroxibenzóico e do composto <b>4</b> .....	120
Tabela 3.11 Dados de análise elementar dos complexos do ácido antranílico <b>6-8</b> .....	120
Tabela 3.12 Dados de análise elementar dos complexos do ácido tio-salicílico <b>9-11</b> .....	121

## Capítulo 4

Tabela 4.1 Ligando ou reagentes de partida, fonte de Ln(III) para os compostos <b>1-6</b> e fórmula proposta para os compostos <b>1-4</b> .....	134
Tabela 4.2 Dados de espectroscopia vibracional do ácido 5-formil-salicílico e dos compostos <b>1-6</b> .....	135
Tabela 4.3 Ligando ou reagentes de partida, fonte de Ln(III) e fórmula proposta para os compostos <b>7-16</b> ..	141
Tabela 4.4 Comprimentos e ângulos de ligação na esfera de coordenação do complexo <b>10</b> .....	143
Tabela 4.5 Distâncias e ângulos entre átomos dadores e aceptadores das ligações de hidrogénio no complexo <b>10</b> .....	144
Tabela 4.6 Dados de espectroscopia vibracional dos éteres 4'-formilbenzo-15-coroa-5 e benzo-15-coroa-5 e dos compostos <b>7-10</b> .....	145
Tabela 4.7 Dados de espectroscopia vibracional dos compostos <b>11-16</b> .....	146
Tabela 4.8 Dados de análise elementar dos complexos do ácido 5-formil-salicílico <b>1-3</b> .....	161
Tabela 4.9 Dados de análise elementar dos compostos de Ln(III) com 4'-formilbenzo-15-coroa-5 <b>7-9</b> .....	163

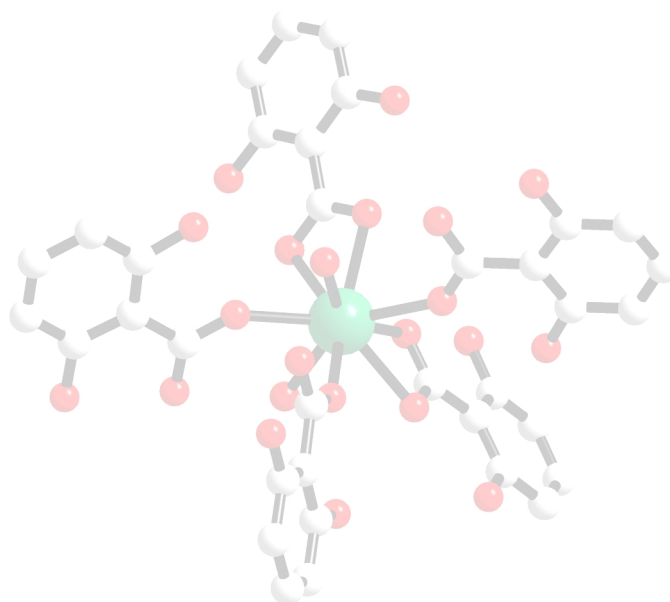
## Capítulo 5

Tabela 5.1 Dados espectroscópicos de Infravermelho, Raman e SERS para 2dtpy, [Ag(2dtpy)]NO <sub>3</sub> e filme Ag/2dtpy. ....	179
Tabela 5.2 Dados espectroscópicos de Infravermelho, Raman e SERS para 4dtpy e [Ag(4dtpy)]NO <sub>3</sub> . ....	184
Tabela 5.3 Dados de análise elementar dos complexos <b>1-2</b> .....	189

# Capítulo 1

---

## Introdução geral



## Capítulo 1 - Introdução geral

1.1 Química de coordenação de lantanídeos.....	3
1.1.1 Considerações gerais sobre a química dos lantanídeos.....	3
1.1.2 Complexos de lantanídeos(III).....	7
1.2 Complexos luminescentes de lantanídeos(III) .....	11
1.2.1 Conceitos gerais de luminescência .....	11
1.2.2 Luminescência dos íons lantanídeo(III) .....	14
1.3 Aplicação de complexos de lantanídeos no desenvolvimento de materiais luminescentes .....	18
1.4 Referências.....	20

Este primeiro capítulo dedica-se a uma apresentação de índole geral onde são introduzidos temas e conceitos relacionados com o trabalho realizado para esta tese. Destaca-se, em particular, a química de coordenação de iões lantanídeo(III) e a luminescência associada a estes iões. Referem-se ainda algumas aplicações possíveis de complexos de lantanídeos(III) em materiais luminescentes.

## 1.1 Química de coordenação de lantanídeos

### 1.1.1 Considerações gerais sobre a química dos lantanídeos

A série dos lantanídeos é composta pelos 14 elementos que se seguem ao La na Tabela Periódica, desde o Ce ao Lu, com números atômicos desde 58 a 71.<sup>1</sup> Normalmente, o termo lantanídeo (Ln) inclui o próprio La, tal como será usado ao longo desta tese.

Os lantanídeos, juntamente com o Y e por vezes o Sc, são tradicionalmente designados por “terras raras” devido à sua ocorrência em misturas de óxidos metálicos (terras). No entanto, muitos desses óxidos são relativamente abundantes na crosta terrestre.<sup>1</sup> Por exemplo, o Ce é o 26º elemento mais abundante de todos os elementos e o Tm, que é o lantanídeo mais raro a seguir ao Pm, tem uma abundância superior ao iodo. Na Tabela 1.1 apresenta-se a abundância natural dos lantanídeos na crosta terrestre, dos quais os lantanídeos mais leves são, de um modo geral, os mais abundantes.<sup>2,3</sup>

No passado, as principais reservas de óxidos de lantanídeos localizavam-se na Escandinávia, no Brasil, na Austrália, na Índia, na ex-União Soviética, nos Estados Unidos, na África do Sul e na Malásia.<sup>1,3</sup> Actualmente, a produção mundial de lantanídeos é oriunda maioritariamente da China, país que possui a maior reserva mundial (43 %), e, em menor escala, dos Estados Unidos, da ex-União Soviética e da Índia.<sup>2,4</sup> Os três minerais mais importantes como fontes de lantanídeos, apesar de se conhecerem mais de 150, são a monazite e o xenótimo ( $\text{LnPO}_4$ ) e a bastnasite ( $\text{LnFCO}_3$ ). Na Tabela 1.1 apresenta-se a composição aproximada em óxidos de lantanídeos nos três minerais (considera-se uma composição de 100 % para os óxidos de Y e Ln). A percentagem total de óxidos de lantanídeos existente na monazite e no xenótimo é de ~60 e na bastnasite é de 60-70. A monazite e a bastnasite são particularmente ricas nos lantanídeos mais leves, enquanto que

o xenótimo é uma fonte valiosa dos lantanídeos mais pesados. A monazite e o xenótimo contêm ainda Y e Th (radioactivo) em quantidades apreciáveis, enquanto que na bastnasite estes surgem em pequenas quantidades. Estes minerais não são fontes de Pm, este elemento é apenas encontrado na forma vestigial em mineral de urânio.<sup>1</sup>

Os primeiros processos de separação dos lantanídeos, introduzidos em 1950, eram baseados em processos de complexação por troca iónica. A sua produção em larga escala ocorreu a partir de meados da década de 60 com a introdução dos processos de separação por extracção com solventes, sendo ainda hoje feita desta forma.<sup>1</sup>

**Tabela 1.1** Abundância natural dos lantanídeos na crosta terrestre<sup>2,3</sup> e a composição dos lantanídeos na Monazite, no Xenótimo e na Bastnasite.<sup>1</sup>

	Abundância Natural (ppm) <sup>a</sup>	Composição (%)		
	Crosta terrestre	Monazite	Xenótimo	Bastnasite
La	32	22	0,5	32
Ce	66	45	5	49
Pr	9,1	5	0,7	4,4
Nd	40	17	2,2	13,5
Pm	4,5x10 <sup>-20</sup>	-	-	-
Sm	7	4	1,9	0,5
Eu	2,1	0,1	0,2	0,1
Gd	6,1	2	4	0,3
Tb	1,2	0,2	1	-
Dy	4,5	1	8,6	-
Ho	1,4	0,1	2	-
Er	3,5	0,4	5,4	0,1
Tm	0,5	vestigios	0,9	-
Yb	3,1	0,2	6,2	-
Lu	0,8	vestigios	0,4	-

<sup>a</sup> dados obtidos nas referências 2 (La) e 3 (Ce-Lu).

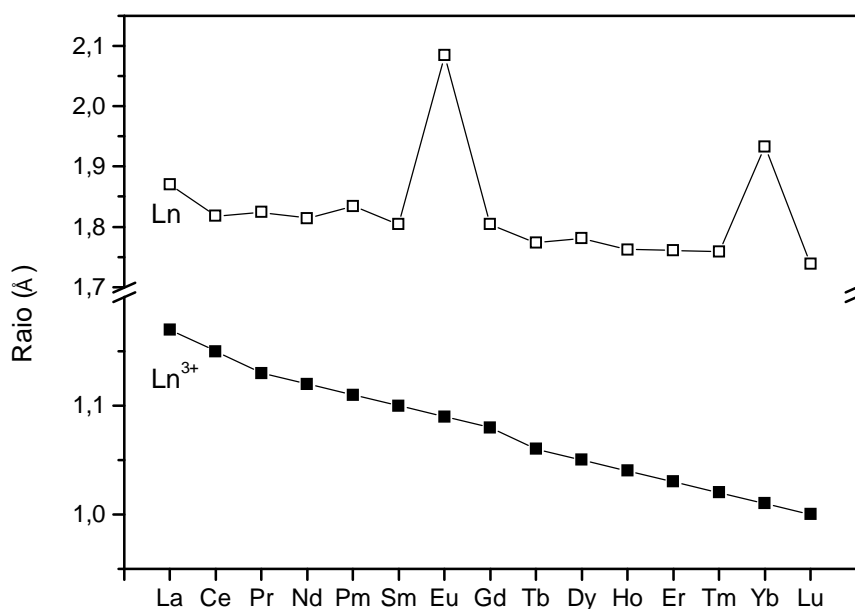
Os lantanídeos constituem juntamente com os actinídeos os elementos do bloco *f* ou elementos de transição interna, uma vez que o preenchimento electrónico das orbitais *4f* ocorre num nível interior às orbitais *5s*<sup>2</sup>, *5p*<sup>6</sup> e *6s*<sup>2</sup>. A ocupação das orbitais *4f* não ocorre de forma regular, verificando-se dois tipos de configuração electrónica: *4f*<sup>*n*-1</sup>*5d*<sup>1</sup>*6s*<sup>2</sup> para

La, Ce, Gd e Lu (respectivamente,  $n = 1, 2, 8$  e  $15$ ) e  $4f^n 6s^2$  para os restantes lantanídeos (respeitando a sequência na série,  $n = 3-7$  e  $9-14$ ). Esta irregularidade desaparece nos catiões  $\text{Ln}^{3+}$  para os quais a configuração electrónica é  $[\text{Xe}]4f^n$  ( $n = 0-14$ ).<sup>5</sup>

O estado de oxidação +3 é característico para todos os lantanídeos, embora alguns lantanídeos possam apresentar também os estados de oxidação +2 (Ce, Nd, Sm, Eu, Tm e Yb) ou +4 (Ce, Pr, Nd, Tb e Dy).<sup>1,5</sup>

O raio atómico dos lantanídeos apresenta uma ligeira tendência para diminuir à medida que o número atómico aumenta, com excepção do Eu e do Yb (Figura 1.1). No entanto, para os catiões  $\text{Ln}^{3+}$  ocorre uma diminuição clara e regular do raio iónico com o aumento do número atómico (Figura 1.1). Esta característica importante é designada por “contração dos lantanídeos”,<sup>1</sup> e está relacionada com três consequências:<sup>3</sup>

- § possibilita a separação dos lantanídeos;
- § o raio de  $\text{Ho}^{3+}$  é praticamente idêntico ao de  $\text{Y}^{3+}$ ;
- § os raios iónicos, tal como os raios atómicos, dos elementos de transição do bloco  $d$  do 5º período e do 6º período são semelhantes.

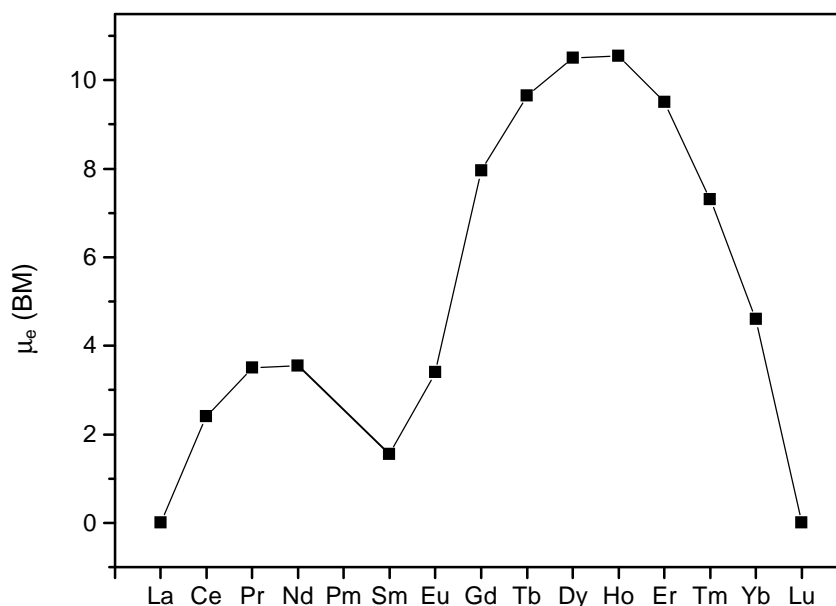


**Figura 1.1** Variação do raio iónico ( $\text{Ln}^{3+}$ ) e metálico (Ln) para os lantanídeos.<sup>3</sup>

Outra característica apresentada pelos catiões lantanídeo, devido à presença de electrões  $4f$  desemparelhados, é o facto de serem paramagnéticos, com excepção das configurações electrónicas do tipo  $4f^0$  ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ) e  $4f^{14}$  ( $\text{Yb}^{2+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ ) que correspondem a



catiões lantanídeo diamagnéticos. Na Figura 1.2 apresentam-se os valores experimentais, conhecidos da literatura, do momento magnético para os iões  $\text{Ln}^{3+}$ .<sup>1</sup>



**Figura 1.2** Valores do momento magnético efectivo para os iões  $\text{Ln}^{3+}$  observados à temperatura ambiente.<sup>1,3</sup>

As propriedades espectrais dos iões lantanídeo são pouco perturbadas por campos externos, gerados por ligandos ou por contra-íões, devido ao efeito de blindagem das orbitais  $4f$  pelas camadas externas  $5s^2$ ,  $5p^6$  e  $6s^2$ . Por conseguinte, os espectros de absorção de iões lantanídeo num sólido ou numa solução são compostos por bandas de absorção muito estreitas (linhas) com origem em transições electrónicas  $f \rightarrow f$ .<sup>1,5</sup> Estas transições electrónicas ocorrem entre estados fundamentais e estados excitados pertencentes à mesma configuração  $4f^n$ . Deste modo, tratam-se de transições proibidas pela Regra de Laporte às quais está associada uma absorção fraca (coeficientes de absorção muito baixos) e, consequentemente, uma emissão fraca.<sup>3</sup>

A cor apresentada pelos iões  $\text{Ln}^{3+}$  num sólido ou numa solução resulta de transições  $f \rightarrow f$ , sendo pouco influenciada pelo ambiente químico que rodeia os iões. Os iões  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Lu}^{3+}$  não apresentam cor dada a impossibilidade de ocorrerem transições  $f \rightarrow f$ , já que as orbitais  $4f$  encontram-se, respectivamente, vazias e totalmente ocupadas. Os iões  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$  também são incolores por não absorvem na região do visível do espectro electromagnético. Os restantes iões apresentam cor, nomeadamente: verde ( $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ ), lilás ( $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ ), rosa ( $\text{Pm}^{3+}$ ), amarelo ( $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  e  $\text{Ho}^{3+}$ ) e rosa pálido ( $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ ).<sup>1</sup>

Apesar dos lantanídeos serem quimicamente muito semelhantes, existem variações importantes desde o La ao Lu.<sup>1</sup> Nomeadamente, ao longo da série dos lantanídeos verifica-se uma tendência para a diminuição dos números de coordenação, especialmente nos complexos com ligandos pequenos, e, também, para a diminuição do grau de hidratação, em consequência da já mencionada contracção dos lantanídeos.<sup>5</sup>

### 1.1.2 Complexos de lantanídeos(III)

O estudo dos compostos de coordenação de lantanídeos desenvolveu-se a partir de 1950, altura em que foram introduzidos os métodos eficazes de separação destes elementos.<sup>6</sup> Os complexos de lantanídeos continuam a suscitar interesse na comunidade científica, particularmente no que concerne à luminescência associada aos iões lantanídeo,<sup>7-10</sup> como demonstra a edição número 6 do volume 102 de 2002 da publicação “Chemical Reviews” dedicada inteiramente ao tema “Frontiers in Lanthanide Chemistry”.<sup>11</sup>

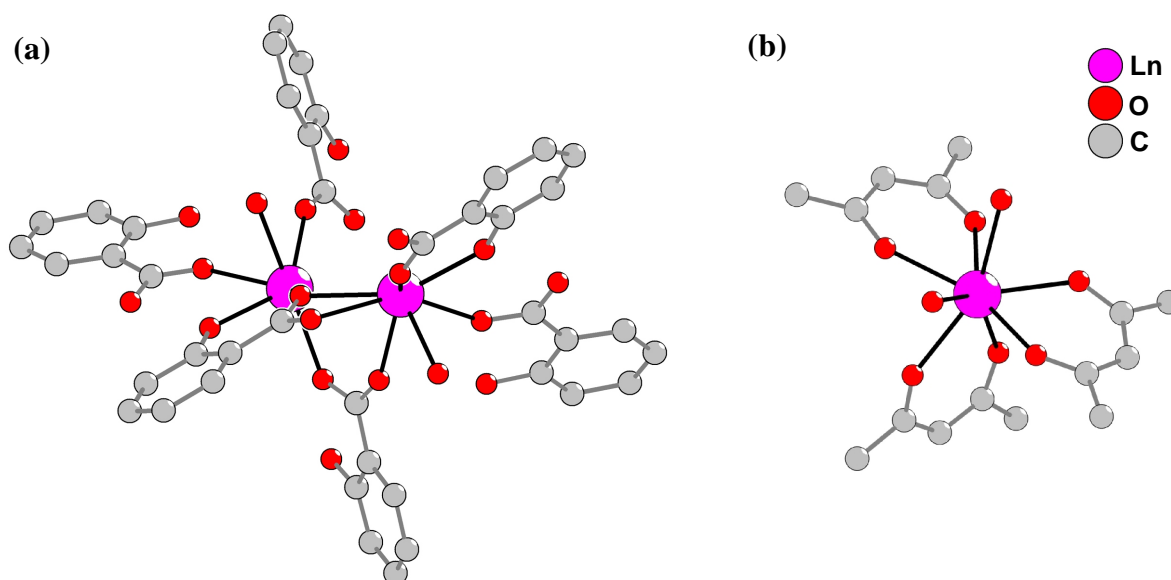
Os iões lantanídeo comportam-se tipicamente como ácidos duros, formando complexos por coordenação de átomos dadores, pequenos e fortemente electronegativos, preferencialmente carregados negativamente (bases duras). Assim, os iões lantanídeo revelam preferência de ligação aos átomos de O, N e S, geralmente, na ordem  $O > N > S$ .<sup>12</sup> Os complexos de lantanídeos com ligandos dadores de átomos de F e de O são termodinamicamente muito estáveis, enquanto que os complexos com ligandos dadores de átomos de N, S e halogéneos (excepto o F) não são estáveis na presença de água.<sup>5</sup>

Devido aos raios iónicos elevados, os iões lantanídeo apresentam, normalmente, números de coordenação elevados que podem ir desde 6 até 12, dos quais 8 e 9 são os mais comuns para os iões lantanídeo maiores. Contudo, os números de coordenação 3 e 4 são também conhecidos, no caso de ligandos extremamente volumosos.<sup>1,3</sup> Muitos dos exemplos aceites no passado com número de coordenação 6 são actualmente considerados inválidos devido à presença de moléculas de solvente coordenadas, elevando o número de coordenação para 7, 8 ou 9.<sup>1</sup> A geometria de coordenação mais frequente em compostos de lantanídeos inclui o octaedro (número de coordenação 6), o dodecaedro (número de coordenação 8) e o prisma trigonal de faces centradas (número de coordenação 9) (Figura 1.3).<sup>6</sup>



**Figura 1.3** Poliedros de coordenação típicos para complexos de lantanídeos(III).

A classe dos complexos de lantanídeos(III) com ligandos dadores de átomos de O, em particular os quelatos, representa a série de complexos de lantanídeos(III) mais extensa.<sup>3</sup> Os ligandos constituídos pelo anião carboxilato ( $\text{RCO}_2^-$ ) coordenam facilmente a cátions  $\text{Ln}^{3+}$  originando, muitas vezes, complexos de estrutura polimérica, como por exemplo o ácido salicílico (Figura 1.4 a). Os aniões  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$  coordenam fortemente a iões  $\text{Ln}^{3+}$ , dos quais os dois primeiros tendem a originar cadeias poliméricas e o ião nitrato coordena, geralmente, de forma bidentada ao ião  $\text{Ln}^{3+}$ . As *b*-dicetonas ( $\text{RCOCH}_2\text{COR}$ ) e seus derivados são um exemplo importante desta classe de ligandos. O acetilacetonato ( $\text{acac} = \text{MeCOCHCOMe}^-$ ), derivado mais simples da *b*-dicetona na forma aniônica, forma complexos do tipo:  $[\text{Ln}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{La}$  (Figura 1.4 b), Nd e  $n = 0$ ;  $\text{Ln} = \text{Eu}$  e  $n = 1$ ),  $[\text{Yb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})]$  e  $\text{Gd}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ .<sup>6</sup> Outros derivados da *b*-dicetona,  $\text{PhCOCHCOPh}$ ,  $\text{Me}_3\text{CCOCHCOCMe}_3$  (dpm) e  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COCHCOCMe}_3$  (fod) formam com os iões  $\text{Ln}^{3+}$  complexos do tipo  $[\text{LnL}_3\text{L}']$  ( $\text{L} = \text{PhCOCHCOPh}$ , dpm e fod;  $\text{L}' = \text{H}_2\text{O}$ , piridina, etc.) e  $[\text{LnL}_4]^-$ .<sup>3,6</sup> As moléculas de água são ligandos dadores de



**Figura 1.4** Estruturas cristalinas de  $(\text{SmC}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_{10})_n$ , para  $n = 2$ , (a),<sup>13,14</sup> e de  $\text{La}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  (b).<sup>15</sup>

átomos de O particularmente fortes e a sua substituição por outros ligandos é difícil. Assim, em meio aquoso, qualquer ligando presente está em competição com o ligando água aos sítios de coordenação dos iões  $\text{Ln}^{3+}$ .<sup>5</sup>

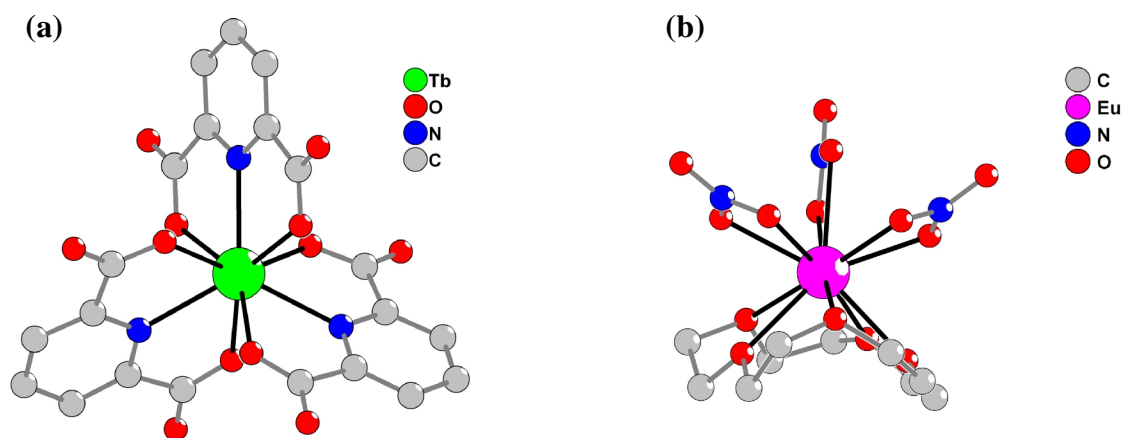
No que respeita a ligandos dadores de átomos de N, encontram-se descritos na literatura complexos de lantanídeos(III) moderadamente estáveis com ligandos polidentados, tais como 2,2'-bipiridina (bipy), *o*-fenantrolina (phen), 1,8-naftiridina (naph) e terpiridina (terpy):  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{bipy})_2$ ,  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{phen})_2$ ,  $\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{phen})_3$ ,  $[\text{Ln}(\text{naph})_6](\text{ClO}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{La-Pr}$ ) ou  $[\text{Ln}(\text{naph})_5](\text{ClO}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Nd-Eu}$ ), e  $[\text{Ln}(\text{terpy})_3](\text{ClO}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{La, Eu, Lu}$ ). Também se encontram descritos na literatura complexos de lantanídeos(III) com poliaminas alifáticas, como por exemplo a etilenodiamina, a dietilenotriamina e a trietilenotetramina.<sup>6</sup> Os ligandos, como a piridina, 2,2'-bipiridina e terpiridina, com o átomo de azoto oxidado ( $\text{RN} \rightarrow \text{O}$ ) ligam-se fortemente aos iões  $\text{Ln}^{3+}$  através do átomo de O. Neste caso, o átomo dador é o átomo de O, que se encontra parcialmente carregado negativamente.<sup>6</sup>

A coordenação a iões  $\text{Ln}^{3+}$  pelo átomo de S ocorre, preferencialmente, na forma aniónica e quando faz parte de sistemas bidentados ou polidentados. Os primeiros complexos de lantanídeos(III) com ligandos dadores de S referidos na literatura, de entre os poucos existentes, incluem os ditiocarbamatos,  $[\text{Ln}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3]$  e  $[\text{NET}_4][\text{Ln}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_4]$ .<sup>6</sup> Também os ditiofosfatos  $\text{S}_2\text{PR}_2^-$  ( $\text{R} = \text{Me, C}_6\text{H}_{11}, \text{OEt}$ ) formam complexos com os iões  $\text{Ln}^{3+}$ ,  $[\text{Ln}(\text{S}_2\text{PR}_2)_3]$  ou  $\text{X}[\text{Ln}(\text{S}_2\text{PR}_2)_4]$ .<sup>6</sup>

Os ligandos dadores de átomos de N e de O constituem um importante grupo de ligandos que formam complexos de lantanídeos (III) estáveis ou muito estáveis. Muitos dos ligandos utilizados neste trabalho pertencem a este grupo. São exemplos deste tipo de ligandos o  $\text{EDTA}^{4-}$  (etilenodiaminotetraacetato), que origina complexos de fórmula geral  $[\text{Ln}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]^-$  ( $\text{La, Pr, Sm, Gd, Tb e Dy}$ ) e  $[\text{Ln}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  ( $\text{Er e Yb}$ ), e o dipicolinato ( $\text{dipic}^{2-}$ ), que forma complexos muito estáveis e solúveis em água  $\text{Na}_3[\text{Ln}(\text{dipic})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot m\text{NaClO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Ce-Dy, } n = 13-15 \text{ e } m = 0; \text{Ln} = \text{Yb, } n = 13 \text{ e } m = 1$ ).<sup>6</sup> Na Figura 1.5 a apresenta-se a estrutura do complexo aniónico  $[\text{Tb}(\text{dipic})_3]^{3-}$ .<sup>16</sup>

Os éteres de coroa, macrociclos que coordenam na forma neutra, representam uma área muito importante da química de coordenação dos lantanídeos e podem ser dadores de átomos de O, S ou N, cujo número determina o diâmetro da cavidade da coroa. No caso dos éteres de coroa (dadores de O), os iões  $\text{Ln}^{3+}$  apresentam uma energia de hidratação

elevada, que conduz à dissociação da maior parte dos complexos em soluções aquosas, contudo, o uso de solventes não aquosos permite a sua formação imediata. Na Figura 1.5 b é apresentada a estrutura cristalina para o complexo  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(15\text{-coroa-5})]$ , onde 15-coroa-5 designa o éter de coroa formada por 5 átomos de O. Também os tioéteres de coroa (dadores de S) coordenam, embora menos fortemente, a iões  $\text{Ln}^{3+}$ . Enquanto que os análogos éteres de coroa azotados (dadores de N) formam complexos de lantanídeos(III) extremamente estáveis. De entre os macrociclos, as aminas (porfirinas e ftalocianinas) formam complexos muito mais estáveis com os iões  $\text{Ln}^{3+}$ , relativamente aos éteres de coroa. Os ligandos macrocíclicos, geralmente, alojam os iões  $\text{Ln}^{3+}$  na sua cavidade, tal como acontece nos complexos estáveis com criptatos.<sup>6</sup> Os complexos de lantanídeos(III) mais estáveis em solução aquosa compreendem os complexos com o ligando  $\text{H}_4\text{DOTA}$  (ácido 1,4,7,10-tetraazaciclododecano-N,N',N'',N'''-tetraacético),<sup>17</sup> como por exemplo o complexo  $\text{Na}[\text{Eu}(\text{DOTA})(\text{H}_2\text{O})]$ .<sup>18</sup> O interesse na química de coordenação de lantanídeos envolvendo macrociclos tem continuado até aos dias de hoje.<sup>19-22</sup>



**Figura 1.5** Estruturas cristalinas de  $[\text{Tb}(\text{dipic})_3]^{3-}$  (a),<sup>16</sup> e de  $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3(15\text{-coroa-5})]$  (b).<sup>23</sup>

Os complexos de lantanídeos(III) paramagnéticos, especialmente com *b*-dicetonas (em particular, dmp e fod) e DOTA, são muitas vezes referidos como reagentes de *shift* em RMN (ressonância magnética nuclear), dado o enorme desvio produzido em RMN.<sup>6</sup> Uma aplicação importante dos complexos de  $\text{Gd}(\text{III})$  com DOTA e seus derivados é a sua utilização clínica como agentes de contraste em MRI (imagem por ressonância magnética).<sup>24-28</sup>

## 1.2 Complexos luminescentes de lantanídeos(III)

### 1.2.1 Conceitos gerais de luminescência

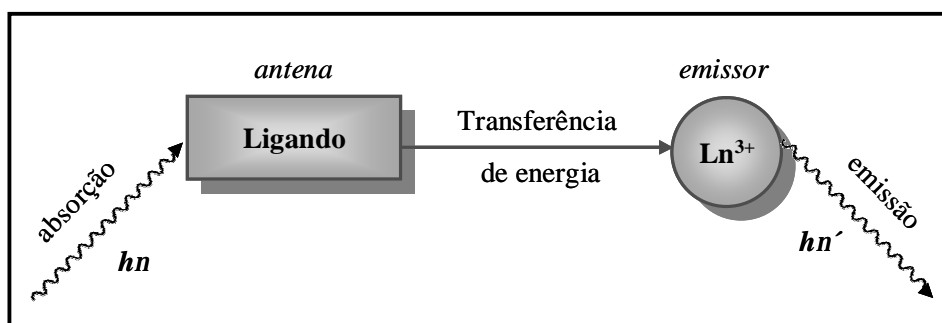
Designam-se por materiais luminescentes, ou luminóforos, materiais que convertem certos tipos de energia em radiação electromagnética. Normalmente, um luminóforo emite radiação na região do visível, mas também pode emitir noutras regiões espectrais, como no ultravioleta ou no infravermelho. Os materiais luminescentes, dependendo do tipo de energia de excitação, podem classificar-se em: fotoluminescentes, triboluminescentes, electroluminescentes, quimioluminescentes, termoluminescentes, etc.<sup>29</sup>

No presente trabalho foram preparados novos sistemas fotoluminescentes e triboluminescentes, isto é, sistemas que emitem radiação mediante excitação com luz e excitação mecânica. A triboluminescência ocorre por exemplo quando um cristal emite luz ao ser triturado, esta emissão pode ser originada por uma separação de cargas provocada por fractura ao longo de planos com cargas opostas. Este fenómeno tem sido atribuído a propriedades piezoeléctricas de cristais não-centrossimétricos, todavia muitos cristais centrossimétricos também são referidos como triboluminescentes.<sup>30,31</sup> Apesar do conhecimento deste fenómeno não ser recente, o seu mecanismo não é ainda bem conhecido e não pode ser previsto para um composto específico.<sup>31</sup>

Tal como já foi referido anteriormente, a emissão dos iões lantanídeo é fraca devido ao facto de os seus coeficientes de absorção serem muito baixos na região espectral UV/Vis (ultravioleta/visível). No entanto, a fotoluminescência dos iões lantanídeo pode ser intensificada através da formação de complexos em que a absorção de radiação seja desempenhada pelo ligando. Neste caso, o ligando absorve energia, transfere-a para o metal que, por sua vez, emite radiação, num processo conhecido por efeito antena.<sup>20,33</sup>

O efeito antena foi pela primeira vez referido por Lenh,<sup>32</sup> em 1990, ao descrever a conversão de radiação absorvida em radiação de diferente comprimento de onda. Este fenómeno consiste em dois componentes, um colector de radiação ou antena, formado por uma variedade de unidades absorventes, e um emissor da energia transferida (Figura 1.6).<sup>32</sup> Em particular, os complexos de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  com ligandos orgânicos adequados apresentam uma luminescência intensa devido à absorção de radiação UV por parte dos ligandos orgânicos (antena), seguida de transferência de energia para o catião  $\text{Ln}^{3+}$  que, por sua vez,

emite radiação visível (emissor).<sup>32</sup> Consequentemente, a intensidade de luminescência, associada ao efeito antena, depende da intensidade de absorção do ligando, da eficiência do processo de transferência de energia ligando  $\rightarrow$  metal e da eficiência da emissão do metal.<sup>20</sup>

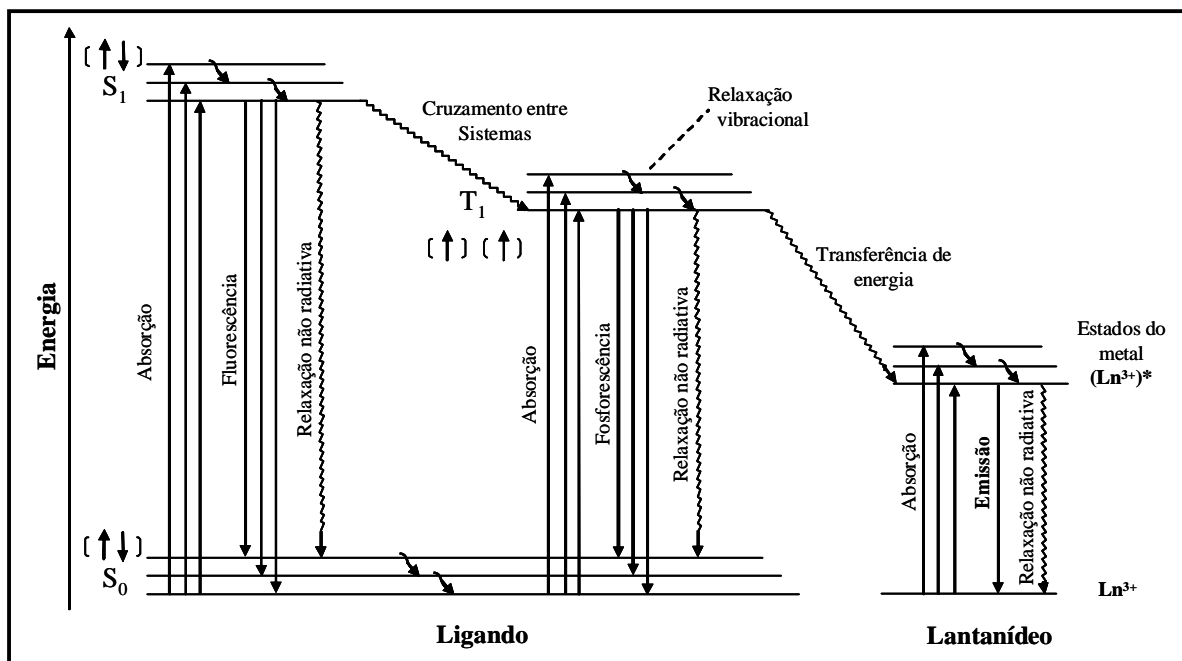


**Figura 1.6** Representação esquemática do efeito antena ou emissão sensibilizada.<sup>32</sup>

Quando um sistema luminescente absorve energia transita do estado fundamental para um estado excitado (espectro de excitação). Uma vez no estado excitado, este sistema luminescente regressa ao estado fundamental acompanhado de emissão de radiação (espectro de emissão). Contudo, há processos não radiativos que competem com os processos radiativos, diminuindo a emissão ou podendo mesmo eliminá-la.<sup>29</sup> Estes processos vão ser de seguida descritos mais em detalhe para o sistema complexos de lantanídeos(III) e encontram-se esquematizados no diagrama de Jablonski, Figura 1.7.<sup>20,33</sup>

No estado fundamental, os electrões que ocupam a mesma orbital possuem *spins* opostos, número quântico de *spin*  $+1/2$  e  $-1/2$ . Assim, o *spin* total ( $S$ ), dado pela soma dos números quânticos de *spin*, é zero e a multiplicidade ( $M$ ),  $M=2S+1$ , é um. Nestas condições, diz-se que o ligando se encontra no estado de singuleto ( $S$ ), o qual é  $S_0$  por corresponder ao estado fundamental. Durante a absorção de radiação ( $\sim 10^{-15}$  s) um electrão transita do estado fundamental para um dos possíveis níveis vibracionais de um estado excitado e a diferença de energia entre os dois níveis é igual à energia do fóton absorvido. Se esta transição não envolve inversão de *spin*, a multiplicidade mantém-se e o estado excitado é de singuleto ( $S_1$ ,  $S_2$ , etc.). Se a transição for acompanhada de inversão de *spin*, o *spin* total será um e a multiplicidade será três, neste caso o estado excitado é de tripleto ( $T$ ). Uma vez num estado vibracional excitado, o ligando dissipa o excesso de energia por processos de relaxação vibracional, que consiste essencialmente em

desactivações devidas a colisões até atingir o nível vibracional menor. Um ligando num estado excitado pode regressar ao estado fundamental através de processos radiativos (fluorescência ou fosforescência), ou não radiativos (cruzamento entre sistemas e conversão interna), ou por competição entre ambos. Ocorre fluorescência quando um ligando emite luz ao transitar do nível vibracional menor de  $S_1$  para os vários níveis vibracionais do estado fundamental  $S_0$ ; esta transição é permitida por *spin* e tem um tempo de vida da ordem de  $10^{-10}$ - $10^{-7}$  s. A fosforescência, ou emissão de luz associada à transição do nível vibracional menor do estado de tripleto  $T_1$  para os vários níveis vibracionais do estado fundamental  $S_0$ , tem um tempo de vida muito superior (de  $10^{-5}$  s até vários segundos) ao da fluorescência, por se tratar de uma transição proibida por *spin*. No caso de ocorrer transferência de energia do nível vibracional menor de  $T_1$  do ligando para os vários estados excitados do ião lantanídeo,  $(Ln^{3+})^*$ , este, por sua vez, pode emitir radiação a partir do seu estado emissor no regresso ao estado fundamental,  $Ln^{3+}$ . Designa-se por conversão interna a transição de um estado S superior para um estado electrónico inferior, mantendo a multiplicidade. O cruzamento entre sistemas envolve inversão de *spin* num estado electrónico excitado, ou seja, diz respeito a transições de um estado S para um estado T.<sup>33</sup>



**Figura 1.7** Representação esquemática dos processos de absorção e relaxação em complexos de Ln(III).<sup>20,33</sup>



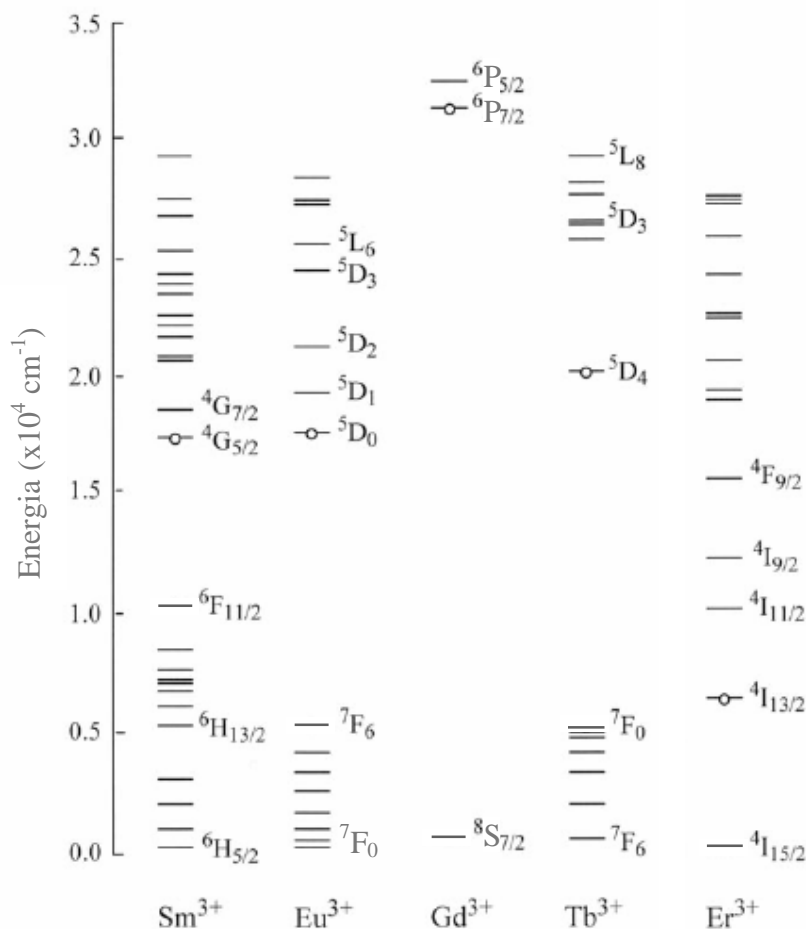
### 1.2.2 Luminescência dos iões lantanídeo(III)

A importância da luminescência dos iões  $\text{Ln}^{3+}$  está relacionada com os tempos de vida longos e as linhas muito estreitas e bem definidas nos espectros de emissão. Estas características resultam do facto de as transições entre os estados emissores e o estado fundamental pertencerem à mesma configuração electrónica  $4f^n$ .<sup>20</sup>

Os iões  $\text{La}^{3+}$  ( $4f^0$ ) e  $\text{Lu}^{3+}$  ( $4f^{14}$ ) não emitem radiação porque possuem a camada  $4f$ , respectivamente, vazia e cheia, impossibilitando as transições intra- $4f^n$ . As diferenças energéticas das transições entre os estados excitados e o estado fundamental para os iões  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Dy}^{3+}$  correspondem a emissões na região do visível. Estes iões podem exibir luminescência forte já que os seus estados emissores situam-se abaixo do estado tripleto do ligando, permitindo a transferência de energia ligando  $\rightarrow$  metal. A maior proximidade entre os estados excitados e o estado fundamental existente nos iões  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  favorece, em geral, a dissipação de energia por processos não radiativos. No que respeita ao ião  $\text{Gd}^{3+}$  ( $4f^7$ ), o seu primeiro estado excitado tem uma energia superior a  $32000\text{ cm}^{-1}$ . Assim, este ião não é luminescente na região espectral do visível, contudo, emite na região do UV. Pelo facto do primeiro estado excitado do  $\text{Gd}^{3+}$  se situar muito acima do estado tripleto do ligando, a transferência de energia ligando  $\rightarrow$  metal está excluída.<sup>34,29</sup>

Na Figura 1.8 apresenta-se o diagrama esquemático da posição de alguns níveis de energia para os catiões  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  incorporados em cristais de  $\text{LaF}_3$ .<sup>29</sup> A emissão do  $\text{Sm}^{3+}$  situa-se na região espectral laranja-vermelho e resulta de transições do nível  $^4\text{G}_{5/2}$  para o estado fundamental ( $^6\text{H}_{5/2}$ ) e níveis superiores ( $^6\text{H}_J$ ,  $J > 5/2$ ). As transições  $^6\text{P}_{7/2} \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$ , para o catião  $\text{Gd}^{3+}$ , e  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ , para o catião  $\text{Er}^{3+}$ , correspondem, respectivamente, a emissão na região do UV e do IV (infravermelho) do espectro electromagnético.<sup>29</sup> De entre os lantanídeos, os iões  $\text{Eu}^{3+}$  (principalmente) e  $\text{Tb}^{3+}$  são os mais estudados e usados em aplicações ópticas por possuírem tempos de vida longos.<sup>35</sup> No caso dos iões  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  observam-se transições dos níveis excitados  $^5\text{D}_0$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) e  $^5\text{D}_4$  ( $\text{Tb}^{3+}$ ) para os níveis  $^7\text{F}_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ ). As transições mais intensas determinam a cor da emissão destes iões que se situa na região do vermelho ( $\text{Eu}^{3+}$ ) e do verde ( $\text{Tb}^{3+}$ ) do espectro electromagnético.<sup>29</sup> As transições do nível não degenerado  $^5\text{D}_0$  para os níveis  $^7\text{F}_{1,2}$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) são as mais intensas e as suas intensidades relativas são muito

sensíveis ao ambiente local. Em particular, o carácter hipersensível da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  reflecte o ambiente de coordenação do  $\text{Eu}^{3+}$ . No caso do catião  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  é a transição mais intensa e a transição  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$  tem carácter hipersensível.<sup>12,35</sup>



**Figura 1.8** Níveis de energia para os iões lantanídeo tripósitivos (Sm, Eu, Gd, Tb, Er). Os principais estados excitados emissores para cada catião encontram-se assinalados (◐-).<sup>36</sup>

A interpretação dos resultados de luminescência apresentados em algumas partes desta tese, envolveu o recurso a determinadas equações fenomenológicas. Estas equações serão aqui apresentadas e discutidas sucintamente, não sendo o objectivo desta introdução uma discussão mais aprofundada sobre o assunto.

### Tempo de vida

O tempo de vida ( $\tau$ ) do estado emissor ( $^5D_0$  para o  $\text{Eu}^{3+}$  e  $^5D_4$  para o  $\text{Tb}^{3+}$ ) pode ser determinado experimentalmente através do decaimento da intensidade de emissão,  $I(t)$ , ao longo do tempo,  $t$ . Assim, para um ambiente local único,  $\tau$  é dado pela Equação 1.1 (função do tipo exponencial simples), onde  $t_0$  é o atraso inicial e  $I_0$  é o valor da intensidade para  $t = t_0$ .

$$I(t) = I_0 \exp[(t - t_0)/\tau], \quad (\text{Equação 1.1})$$

### Eficiência quântica da emissão do nível $^5D_0$ do $\text{Eu}^{3+}$

A eficiência quântica de emissão do nível  $^5D_0$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ),  $q$ , pode ser estimada assumindo que estão envolvidos apenas processos radiativos e não radiativos na despopulação do estado  $^5D_0$ . Assim,  $q$  pode ser determinado a partir da Equação 1.2,

$$q = \frac{k_{rad}}{k_{rad} + k_{nr}}, \quad (\text{Equação 1.2})$$

onde a soma de  $k_{rad}$  e  $k_{nr}$  ( $k_{rad}$  e  $k_{nr}$  são, respectivamente, a probabilidade de transição radiativa e não radiativa) corresponde ao inverso do tempo de vida,  $1/\tau = k_{rad} + k_{nr}$ , e traduz a probabilidade total da transição,  $k_{exp}$ .

A intensidade de emissão,  $I$ , dada pela área,  $S$ , sob as curvas de emissão para as transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$ , é expressa por:

$$I_{i \rightarrow j} = h\nu_{i \rightarrow j} A_{i \rightarrow j} N_i \equiv S_{i \rightarrow j}, \quad (\text{Equação 1.3})$$

onde  $i$  e  $j$  representam, respectivamente, os níveis inicial ( $^5D_0$ ) e finais ( $^7F_{0-4}$ ),  $h\nu_{i \rightarrow j}$  é a energia da transição,  $N_i$  corresponde à população do nível emissor  $^5D_0$  e  $A_{i \rightarrow j}$  corresponde ao coeficiente de Einstein de emissão espontânea entre dois níveis  $i$  e  $j$ .<sup>37,38</sup> Geralmente, as transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_{5,6}$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) são muito pouco intensas, e portanto dificilmente observadas experimentalmente, podendo nesse caso desprezar-se as suas contribuições.

A transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ , devido à sua natureza dipolar magnética, é independente do campo do ligando na vizinhança dos iões  $Eu^{3+}$  podendo, portanto, ser considerada como referência em todo o espectro,<sup>39</sup>  $A_{0 \rightarrow I} = n^3 (A_{0 \rightarrow I})_{vácuo}$  com  $(A_{0 \rightarrow I})_{vácuo} = 14,65 \text{ s}^{-1}$ .<sup>40</sup> Considerando um índice de refração médio de 1,5,<sup>41</sup>  $A_{0 \rightarrow I} \sim 50 \text{ s}^{-1}$  e então  $k_{rad}$  pode calcular-se a partir da expressão:

$$k_{rad} = A_{0 \rightarrow I} \frac{(\hbar\omega)_{0 \rightarrow I}}{S_{0 \rightarrow I}} \sum_{J=0}^4 \frac{S_{0 \rightarrow J}}{(\hbar\omega)_{0 \rightarrow J}}, \quad (\text{Equação 1.4})$$

onde  $A_{0 \rightarrow I}$  é o coeficiente de Einstein da emissão espontânea entre os níveis de Stark  $^5D_0$  e  $^7F_1$ ,  $S_{0 \rightarrow J}$  ( $J = 0-4$ ) é a intensidade integrada das transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$  e  $\hbar\omega_{0 \rightarrow J}$  é a energia do centro de gravidade dos níveis  $^7F_{0-4}$ .

*Número de moléculas de água de coordenação do  $Eu^{3+}$*

Horrocks e Sudnick<sup>42,43</sup> sugeriram que o número de moléculas de água coordenadas ao  $Eu^{3+}$ ,  $n_{H_2O}$ , pode ser estimado a partir da Equação 1.5, onde  $k_{rad}$  é a probabilidade de transição radiativa e  $k_{exp}$  corresponde ao inverso do tempo de vida,  $k_{exp} = 1/t$ . Esta equação foi recentemente corrigida por Supkowski e Horrocks e substituída pela Equação 1.6:<sup>44</sup>

$$n_{H_2O} = 1,05 \times [k_{exp} - k_{rad}], \quad (\text{Equação 1.5})$$

$$n_{H_2O} = 1,11 \times [k_{exp} - k_{rad} - 0,31], \quad (\text{Equação 1.6})$$

*Primeira esfera de coordenação do  $Eu^{3+}$*

O desvio da energia da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ , relativamente à energia calculada para o  $Eu^{3+}$  gasoso ( $17374 \text{ cm}^{-1}$ ), está relacionado com a natureza da primeira esfera de coordenação através da Equação 1.7,

$$\Delta E \equiv E(^5D_0 \rightarrow ^7F_0)_{complexo} - E(^5D_0 \rightarrow ^7F_0)_{gasoso} = C_N (n_1 d_1 + \dots + n_j d_j), \quad (\text{Equação 1.7})$$

onde  $C_N$  é um coeficiente ajustável, associado ao número total de vizinhos do  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $n_j$  é o número de átomos de tipo  $j$  na primeira esfera de coordenação e  $\delta_j$  é um parâmetro ajustado que mede a tendência do átomo a ligar-se covalentemente ao  $\text{Eu}^{3+}$ .<sup>45</sup>

### **1.3 Aplicação de complexos de lantanídeos no desenvolvimento de materiais luminescentes**

O interesse nas propriedades fotofísicas de complexos de lantanídeos desenvolveu-se desde o trabalho de Lehn,<sup>32</sup> podendo encontrar diversas aplicações, tais como: sondas luminescentes em dispositivos biomédicos, microscopia resolvida no tempo, iluminação fluorescente, sensores luminescentes para espécies químicas ( $\text{H}^+$ ,  $\text{O}_2$ , halogenetos,  $\text{OH}^-$ ), dispositivos electroluminescentes, doseadores UV e camadas de anti-reflexão para células solares.<sup>7</sup>

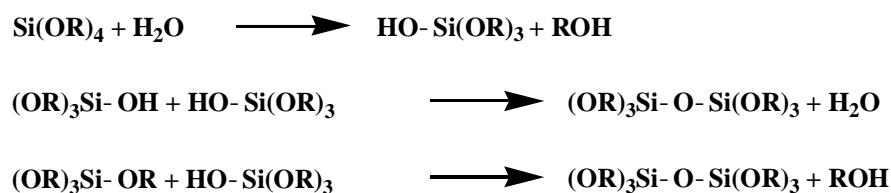
Para poderem ser úteis em termos de aplicações, os complexos luminescentes de lantanídeos têm de ser introduzidos em matrizes hospedeiras, como por exemplo, polímeros, materiais híbridos inorgânicos-orgânicos, zeólitos e cristais líquidos.<sup>46,47</sup> A natureza das matrizes pode afectar as propriedades mecânicas e ópticas dos complexos, tais como, estabilidade fotoquímica e térmica e desactivação não radiativa. Designadamente, as matrizes inorgânicas podem ser candidatas a possuir óptima estabilidade óptica, térmica e química.<sup>47,48</sup>

A preparação de nanocompósitos de sílica, contendo complexos luminescentes, pelo método sol-gel, tem-se revelado adequada à obtenção de novos materiais luminescentes.<sup>47-60</sup> Uma das vantagens deste método é o processamento à temperatura ambiente, evitando, desta forma, a decomposição térmica dos complexos. No entanto, a baixa solubilidade dos complexos nas soluções precursoras deste processo limitam a preparação destes materiais, originando a precipitação dos complexos metálicos. Esta limitação pode ser ultrapassada formando a ligação química entre os complexos e a matriz.<sup>47</sup>

De facto, a dispersão de complexos de lantanídeos em matrizes de sílica permite a aplicação dos complexos em quantidades menores e conduz, frequentemente, a aumentos no tempo de vida<sup>50,53-55</sup> ou na intensidade da emissão<sup>51,55,56</sup> do catião lantanídeo. Por isso,

neste trabalho foram preparados nanocompósitos de sílica contendo novos complexos de lantanídeos, aqui sintetizados, utilizando o método sol-gel.<sup>61</sup>

Os alcóxidos metálicos mais utilizados no método sol-gel são o tetrametoxissilano (TMOS),  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ , e o tetraetoxissilano (TEOS),  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ , pois reagem facilmente com a água. Nesta reacção de hidrólise, os grupos hidróxido ligam-se ao ião metálico (Si) originando a libertação de um álcool como subproduto e espécies  $\text{HO-Si}(\text{OR})_3$ . Estas espécies, por sua vez, polimerizam por reacções de condensação, ocorrendo libertação de moléculas de água ou de álcool (Esquema 1.1), formando no final uma rede inorgânica tridimensional.



Esquema 1.1

A relação de concentrações do alcóxido (bem como a sua natureza) e da água, e a natureza e a concentração do catalisador e do solvente, são determinantes na morfologia do material sintetizado. Utilizam-se frequentemente como catalisadores os ácidos minerais e a amónia para além de agentes homogeneizadores (tetrahydrofurano, álcoois, acetona, etc.).<sup>62</sup>

A literatura descreve a preparação de materiais a partir do complexo de lantanídeo, previamente preparado, dissolvido em DMF (*N,N*-dimetilformamida)<sup>49-51</sup> ou dissolvido (caso seja solúvel) na solução precursora de sílica.<sup>47,52,53,56</sup> A preparação de materiais também pode envolver a síntese de complexos de lantanídeos *in situ*.<sup>48,54,55</sup> Muito recentemente, foram publicados estudos em que a sílica é funcionalizada com uma molécula capaz de coordenar ao catião lantanídeo,<sup>57,58</sup> ou a um complexo de lantanídeo<sup>47</sup> em substituição de moléculas de água coordenadas ao centro metálico.

A síntese de nanocompósitos contendo compostos de coordenação de lantanídeos(III) tem sido, no entanto, pouco investigada. Neste trabalho, procurou-se abrir uma nova frente de investigação, preparando complexos de lantanídeos(III) com ligandos aromáticos ambidentados incorporados em nanopartículas de  $\text{SiO}_2$ .

## 1.4 Referências

- <sup>1</sup> F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, 5<sup>th</sup> Ed., **1988**.
- <sup>2</sup> <http://int.ch.liv.ac.uk/Lanthanide>, Outubro de **2004**.
- <sup>3</sup> N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*, Pergamon, **1990**.
- <sup>4</sup> <http://www.mrn.gouv.qc.ca/english/mines/minerals/minerals-lanthanides.jsp>, Outubro de **2004**.
- <sup>5</sup> J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry-Principles of Structure and Reactivity*, Harper & Row, New York, 3<sup>rd</sup> Ed., **1983**.
- <sup>6</sup> G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. McCleverty, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon, Oxford, **1987**, Vol. 3.
- <sup>7</sup> G. R. Choppin, D. R. Peterman, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 174, 283.
- <sup>8</sup> G. F. de Sá, O. L. Malta, C. de Mello Donegá, A. M. Simas, R. L. Longo, P. A. Santa-Cruz, E. F. Da Silva Jr., *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 196, 165.
- <sup>9</sup> D. Parker, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 205, 109.
- <sup>10</sup> S. Lis, M. Elbanowski, B. Makowska, Z. Hnatejko, *J. Photochem. Photobiol., A*, **2002**, 150, 233.
- <sup>11</sup> *Chem. Rev.*, **2002**, 102/6.
- <sup>12</sup> F. S. Richardson, *Chem. Rev.*, **1982**, 82, 541.
- <sup>13</sup> J. Burns, W. H. Baldwin, *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 289.
- <sup>14</sup> M. A. Nabar, S. D. Barve, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.*, **1984**, 14, 341.
- <sup>15</sup> T. Philips, D. E. Sands, W. F. Wagner, *Inorg. Chem.*, **1968**, 7, 2295.
- <sup>16</sup> L. Chen, X. H. Yin, M. Y. Tan, C. G. Xia, K. B. Yu, *Acta Crystallogr. Sect. E*, **2002**, 58, m666.
- <sup>17</sup> H. C. Aspinal, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 1807.
- <sup>18</sup> M.-R. Spirlet, J. Rebizant, J. F. Desreux, M.-F. Locin, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 359.
- <sup>19</sup> J.-C. Bünzli, D. Wessner, *Coord. Chem. Rev.*, **1984**, 60, 191.
- <sup>20</sup> N. Sabbatini, M. Guardigli, J.-M. Lehn, *Coord. Chem. Rev.*, **1993**, 123, 201.
- <sup>21</sup> V. Alexander, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 273.
- <sup>22</sup> C. M. Rudzinski, W. K. Hartmann, D. G. Nocera, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 171, 115.
- <sup>23</sup> J.-C. Bünzli, B. Klein, G. Chapuis, K. J. Schenk, *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 808.

- <sup>24</sup> C. F. G. C. Geraldès, R. D. Brown, W. P. Cacheris, S. H. Koenig, A. D. Sherry, M. Spiller, *Magn. Reson. Med.*, **1989**, 9, 94.
- <sup>25</sup> S. Aime, M. Botta, M. Fasano, E. Terreno, *Chem. Soc. Rev.*, **1998**, 27, 19.
- <sup>26</sup> P. Caravan, J. J. Ellison, T. J. McMurry, R. B. Lauffer, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 2293.
- <sup>27</sup> L. Frullano, J. Rohovec, S. Aime, T. Maschmeyer, M. I. Prata, J. J. P. de Lima, C. F. G. C. Geraldès, *Chem.-Eur. J.*, **2004**, 10, 5205.
- <sup>28</sup> J. P. André, C. F. G. C. Geraldès, J. A. Martins, A. E. Merbach, M. I. M. Prata, A. C. Santos, J. J. P. de Lima, E. Toth, *Chem.-Eur. J.*, **2004**, 10, 5804.
- <sup>29</sup> G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer-Verlag, Heidelberg, **1994**.
- <sup>30</sup> A. Rheingold, W. King, *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 1715.
- <sup>31</sup> X. F. Chen, X. H. Zhu, Y. H. Xu, S. S. S. Raj, S. Öztürk, H. K. Fun, J. Ma, X. Z. You, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 2919.
- <sup>32</sup> J. M. Lehn, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1990**, 29, 1304.
- <sup>33</sup> A. Sharma, S. G. Schulman, *Introduction to Fluorescence Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., **1999**.
- <sup>34</sup> J. C. Bailar Jr., H. J. Emeleus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon, Oxford, **1975**, Vol. 4.
- <sup>35</sup> J. Georges, *Analyst*, **1993**, 118, 1481.
- <sup>36</sup> W. T. Carnal, G. L. Goodman, K. Rajnak, R. S. Rana, *J. Chem. Phys.*, **1989**, 90, 3443.
- <sup>37</sup> O. L. Malta, M. A. Couto dos Santos, L. C. Thompson, N. K. Ito, *J. Lumin.*, **1996**, 69, 77.
- <sup>38</sup> O. L. Malta, H. F. Brito, J. F. S. Menezes, F. R. Gonçalves e Silva, S. Alves Jr., F. S. Farias Jr., A. V. M. Andrade, *J. Lumin.*, **1997**, 75, 255.
- <sup>39</sup> L. D. Carlos, Y. Messaddeq, H. F. Brito, R. A. Sá Ferreira, V. De Zea Bermudez, S. J. L. Ribeiro, *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 594.
- <sup>40</sup> M. H. V. Werts, R. T. F. Jukes, J. W. Verhoven, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, 4, 1542.
- <sup>41</sup> M. F. Hazenkamp, G. Blasse, *Chem. Mater.*, **1990**, 2, 105.
- <sup>42</sup> W. D. W. Horrocks Jr., W. D. R. Sudnick, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 101.
- <sup>43</sup> W. D. W. Horrocks Jr., W. D. R. Sudnick, *Acc. Chem. Res.*, **1981**, 14, 384.
- <sup>44</sup> R. M. Supkowski, W. D. Horrocks Jr., *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, 340, 44.

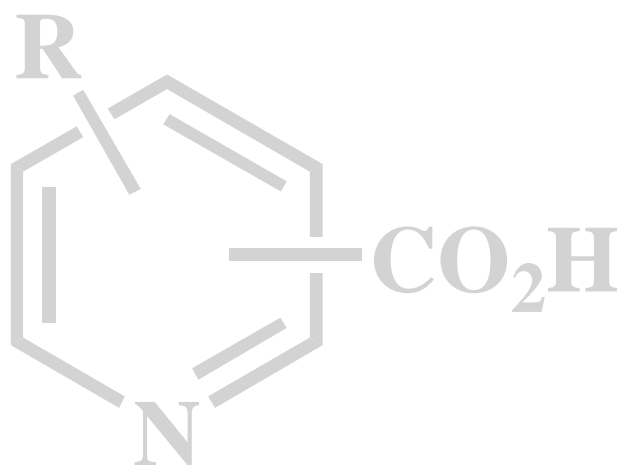


- <sup>45</sup> S. T. Frey, W. D. W. Horrocks Jr., *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, 229, 383.
- <sup>46</sup> D. Sendor, M. Hilder, T. Juestel, P. C. Junk, U. Kynast, *New J. Chem.*, **2003**, 27, 1070.
- <sup>47</sup> K. Binnemans, P. Lenaerts, K. Driesen, C. Görller-Walrand, *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 191.
- <sup>48</sup> Q. Guodong, W. Minquan, *J. Phys. Chem. Solids*, **1997**, 58, 375.
- <sup>49</sup> L. R. Matthews, E. T. Knobbe, *Chem. Mater.*, **1993**, 5, 1697.
- <sup>50</sup> B. Yan, H. Zhang, S. Wang, J. Ni, *J. Photochem. Photobiol., A*, **1998**, 112, 231.
- <sup>51</sup> H. Li, S. Inoue, K. Machida, G. Adachi, *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 3171.
- <sup>52</sup> T. Jin, S. Tsutsumi, Y. Deguchi, K. Machida, G. Adachi, *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, 142, L195.
- <sup>53</sup> B. Yan H. Zhang, S. Wang, J. Ni, *Mater. Chem. Phys.*, **1997**, 51, 92.
- <sup>54</sup> F. Lianshe, M. Qingguo, Z. Hongjie, W. Shubin, Y. Kuiyue, N. Jiazuan, *J. Phys. Chem. Solids*, **2000**, 61, 1877.
- <sup>55</sup> V. Bekiari, G. Pistolis, P. Lianos, *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 3189.
- <sup>56</sup> T. Jin, S. Tsutsumi, Y. Deguchi, K. Machida, G. Adachi, *J. Alloys Compd.*, **1997**, 252, 59.
- <sup>57</sup> H. R. Li, J. Lin, H. J. Zhang, L. S. Fu, Q. G. Meng, S. B. Wang, *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 3651.
- <sup>58</sup> Q. Wang, B. Yan, *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 2450.
- <sup>59</sup> A. M. Klonkowski, S. Lis, M. Pietraszkiewicz, Z. Hnatejko, K. Czarnobaj, M. Elbanowski, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 656.
- <sup>60</sup> L. S. Fu, H. J. Zhang, S. B. Wang, Q. G. Meng, K. Y. Yang, J. Z. Ni, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **1999**, 15, 49.
- <sup>61</sup> W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.*, **1968**, 26, 62.
- <sup>62</sup> C. J. Brinker, *J. Non-Cryst. Solids*, **1988**, 100, 31.

# Capítulo 2

---

## Complexos de lantanídeos com derivados de ácidos piridinocarboxílicos



## Capítulo 2 - Complexos de lantanídeos com derivados de ácidos piridinocarboxílicos

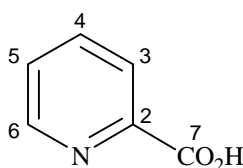
2.1 Introdução .....	25
2.1.1 Ácido picolínico .....	25
2.1.2 Ácido 3-hidroxicolínico .....	27
2.1.3 Ácido 2-hidroxicotínico .....	28
2.1.4 Ácido 2-aminocotínico .....	31
2.2 Complexos do ácido picolínico .....	32
2.2.1 Métodos de síntese .....	32
2.2.2 Estruturas cristalinas .....	33
<i>Estrutura cristalina de <math>K_2[Tb_2(pic)_8] \cdot 7H_2O</math>, <b>4</b></i> .....	33
<i>Estrutura cristalina de <math>[^nBu_4N][Er(pic)_4] \cdot 5,5H_2O</math>, <b>5</b></i> .....	35
2.2.3 Caracterização por espectroscopia vibracional e RMN .....	37
2.2.4 Estudos de fotoluminescência .....	39
<i>Estudos de fotoluminescência de <math>K_2[Ln_2(pic)_8] \cdot nH_2O</math>, <b>1, 2 e 4</b></i> .....	39
<i>Estudos de fotoluminescência de <math>[^nBu_4N][Er(pic)_4] \cdot 5,5H_2O</math>, <b>5</b></i> .....	41
2.3 Complexos do ácido 3-hidroxicolínico .....	42
2.3.1 Métodos de síntese .....	42
2.3.2 Estrutura cristalina .....	42
2.3.3 Caracterização por espectroscopia vibracional e RMN .....	47
2.3.4 Estudos de fotoluminescência .....	48
2.4 Complexos do ácido 2-hidroxicotínico .....	51
2.4.1 Métodos de síntese .....	51
2.4.2 Estruturas cristalinas .....	51
2.4.3 Caracterização por espectroscopia vibracional e RMN .....	54
2.4.4 Estudos de fotoluminescência .....	56
<i>Estudo comparativo entre os mecanismos de transferência de energia</i> <i><math>HpicOH \rightarrow Ln^{3+}</math> e <math>H_2nicO \rightarrow Ln^{3+}</math></i> .....	59
2.5 Complexos do ácido 2-aminocotínico .....	63
2.5.1 Métodos de síntese .....	63
2.5.2 Caracterização por espectroscopia vibracional .....	64
2.5.3 Estudos de fotoluminescência .....	66
2.6 Aplicação em nanomateriais fotoluminescentes .....	68
2.6.1 Materiais baseados em complexos do ácido 3-hidroxicolínico .....	69
2.6.2 Materiais baseados em complexos do ácido 2-hidroxicotínico .....	73
2.7 Conclusões .....	75
2.8 Parte experimental .....	78
2.8.1 Síntese de complexos do ácido picolínico, <b>1-5</b> .....	78
2.8.2 Síntese de complexos do ácido 3-hidroxicolínico, <b>6-11</b> .....	79
2.8.3 Síntese de complexos do ácido 2-hidroxicotínico, <b>12-17</b> .....	80
2.8.4 Síntese de complexos do ácido 2-aminocotínico, <b>18-20</b> .....	80
2.8.5 Preparação de nanomateriais de $SiO_2$ .....	81
2.9 Referências .....	83

Este capítulo dedica-se à síntese e caracterização estrutural de complexos de lantanídeos(III) com derivados de ácidos piridinocarboxílicos, nomeadamente os ácidos picolínico,<sup>1</sup> 3-hidroxicolínico<sup>2</sup>, 2-hidroxicotínico<sup>3</sup> e 2-aminocotínico. A selecção destes ligandos prende-se com a escassez de dados na literatura sobre complexos de lantanídeos com os ácidos piridinocarboxílicos acima referidos. Foram investigados os modos de coordenação destes ligandos condicionados pelos diferentes grupo substituintes ( $-\text{CO}_2\text{H}$ ,  $-\text{OH}$  ou  $-\text{NH}_2$ ) em posição *orto* relativamente ao átomo de azoto heterocíclico. As propriedades de fotoluminescência dos complexos de lantanídeos preparados bem como dos nanomateriais baseados em alguns dos complexos sintetizados foram investigadas.

## 2.1 Introdução

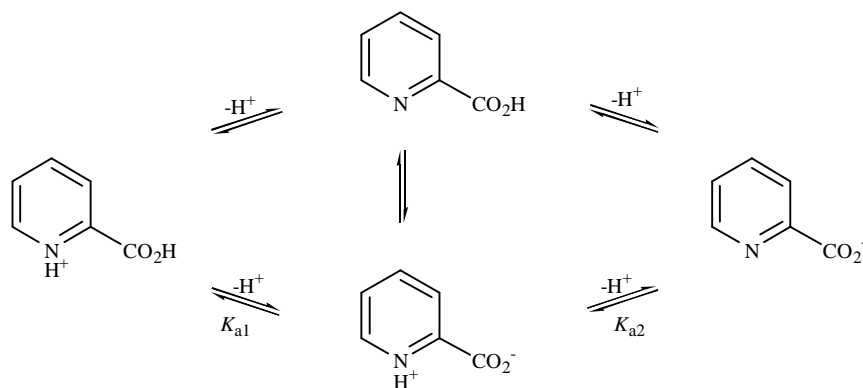
### 2.1.1 Ácido picolínico

O ácido picolínico (Hpic), Figura 2.1, também designado por ácido piridino-2-carboxílico, foi sintetizado por Paraskewas<sup>4</sup> em 1974. Os ácidos piridinocarboxílicos e seus derivados estão presentes em muitos produtos naturais e possuem uma ampla variedade de propriedades de interesse fisiológico, sendo por isso de especial interesse para a química medicinal.<sup>5</sup>



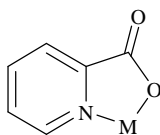
**Figura 2.1** Ácido picolínico e o sistema de numeração adoptado.

Numa solução aquosa de ácido picolínico é importante considerar os equilíbrios representados no Esquema 2.1, aos quais estão associadas as constantes de ionização ácidas ( $pK_a$ )  $pK_{a1} = 1,04$  ( $\text{H}_2\text{pic}^+ \rightleftharpoons \text{Hpic}$ ) e  $pK_{a2} = 5,29$  ( $\text{Hpic} \rightleftharpoons \text{pic}^-$ ). Esta molécula existe na forma aniónica em soluções neutras e básicas, na forma de *zwitter* em soluções moderadamente ácidas e na forma de catião em soluções muito ácidas.<sup>6</sup>



Esquema 2.1

O íon picolinato ( $\text{pic}^-$ ) pode coordenar a centros metálicos (M) nos seguintes modos: através do átomo de N de forma monodentada; através dos átomos de O do grupo carboxilato de forma monodentada, bidentada ou em ponte; ou através do átomo de N e de um dos átomos de O do grupo carboxilato, formando um quelato-*NO* constituído por um anel de 5 átomos (coordenação tipo picolinato, Figura 2.2).


 Figura 2.2 Modo de coordenação do ácido picolínico em quelato-*NO*.

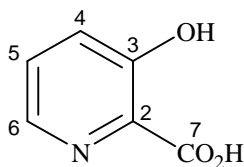
Os complexos de lantanídeos(III) com este ligando têm suscitado o interesse de diversos autores desde 1960.<sup>7-19</sup> Contudo, as primeiras estruturas cristalinas deste tipo de compostos surgiram apenas na década de 90:  $[\text{Ba}_2\text{Nd}_4(\text{pic})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 11,6\text{H}_2\text{O}$ ,<sup>20</sup>  $[\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2][\text{Ln}_2(\text{pic})_8] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}^{21}$ ,  $\text{Ho}^{22}$ ) e  $[\text{Dy}(\text{pic})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2,8\text{H}_2\text{O}$ .<sup>23</sup> Durante este trabalho de doutoramento, e na altura da preparação de um artigo envolvendo as primeiras estruturas cristalinas de complexos de Sm, Eu, Gd e Tb com o ácido picolínico, foi publicado por Sendor *et al.*<sup>24</sup> um trabalho descrevendo as estruturas para compostos do tipo  $\text{X}[\text{Ln}(\text{pic})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{Na}$ ,  $\text{NH}_4$ ;  $\text{Ln} = \text{Eu}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Tb}$ ,  $\text{Ho}$ ). As estruturas resolvidas para complexos de lantanídeos com o ácido picolínico incluem complexos mononucleares<sup>23</sup> e poliméricos,<sup>20-22,24</sup> onde surge sempre o modo de coordenação em quelato-*NO*. Nos compostos polinucleares, alguns ligandos fazem a ponte entre íões vizinhos através dos átomos de O do grupo carboxilato, em que cada átomo de O coordena a dois centros metálicos vizinhos.

Encontram-se descritos na literatura diversos complexos de metais do bloco *d* com o ácido picolínico, Sc(III),<sup>25</sup> V(III),<sup>26</sup> V(IV),<sup>27</sup> V(V),<sup>28</sup> Cr(III),<sup>29</sup> Zn(II),<sup>30</sup> Mo(IV),<sup>31</sup> Ru(III),<sup>32</sup> Pd(II) e Pt(II),<sup>33</sup> W(IV),<sup>34</sup> e Au(III),<sup>35</sup> onde o modo de coordenação observado é também em quelato-*NO*. Nos compostos de Cd(II),<sup>36</sup> o ligando picolinato coordena em quelato-*NO* e os dois átomos de O do grupo carboxilato coordenam ainda a dois metais vizinhos.

Apenas recentemente foram publicados três estudos de luminescência baseados em complexos de lantanídeos com este ligando.<sup>19,24,37</sup> Panigrahi,<sup>19</sup> observou que a intensidade de luminescência dos iões  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Dy}^{3+}$  em solução aquosa contendo o ácido picolínico aumentou 2 a 3 vezes relativamente a soluções aquosas dos iões na ausência de qualquer agente complexante. Os complexos de  $\text{Eu}^{3+}$  e de  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $[\text{Ln}(\text{pic})_4]^-$ , sintetizados por Sendor e colaboradores,<sup>24</sup> apresentaram emissão muito eficiente no estado sólido e em solução, sob excitação UV. Foram preparados materiais de complexos de Eu(III) com o ácido picolínico sintetizados *in situ*, através do método sol-gel, detectando-se a emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  semelhante à emissão exibida pelo complexo.<sup>37</sup>

### 2.1.2 Ácido 3-hidroxipicolínico

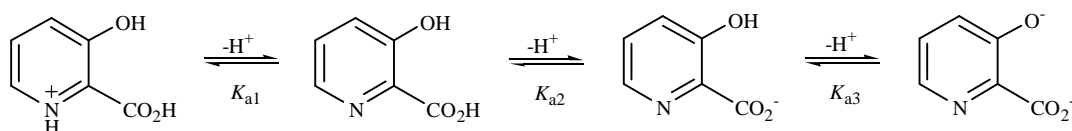
O ácido 3-hidroxipicolínico (HpicOH), Figura 2.3, também designado por ácido 3-hidroxipiridino-2-carboxílico, é um derivado do ácido picolínico por substituição de um átomo de hidrogénio pelo grupo hidroxilo na posição 3 e foi sintetizado por Kirpal<sup>38</sup> em 1908. Este ácido tem uma função biológica importante, entrando na composição de vários antibióticos,<sup>39,40</sup> e alguns dos seus complexos têm suscitado interesse nas áreas de farmácia e medicina.<sup>26,41</sup>



**Figura 2.3** Ácido 3-hidroxipicolínico e o sistema de numeração adoptado.

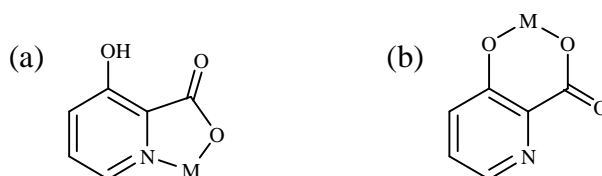
Saleh e colaboradores<sup>42</sup> determinaram as constantes de ionização do ácido 3-hidroxipicolínico numa solução de água-etanol para os equilíbrios:  $\text{HpicOH} \rightleftharpoons \text{picOH}^-$  ( $\text{pK}_{\text{a}2} = 3,86$ ) e  $\text{picOH}^- \rightleftharpoons \text{picO}^{2-}$  ( $\text{pK}_{\text{a}3} = 9,26$ ), correspondendo, respectivamente, à

ionização dos grupos carboxilo e hidroxilo (Esquema 2.2). Esta molécula pode ainda ter o átomo de azoto protonado a valores de pH muito ácidos ( $\text{H}_2\text{picOH}^+ \rightleftharpoons \text{HpicOH}$ ,  $\text{p}K_{\text{a1}} \sim 1$ , em água).<sup>43,44</sup>



**Esquema 2.2**

Este ligando apresenta possibilidades de coordenação interessantes: as mesmas já descritas para o ácido picolínico (Figura 2.4 a), ou através dos átomos de O dos grupos hidroxilo e carboxilo desprotonados ( $\text{picO}^{2-}$ ), formando um quelato-*OO* constituído por um anel de 6 átomos (coordenação tipo salicilato, Figura 2.4 b).



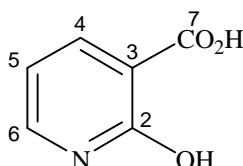
**Figura 2.4** Modos de coordenação do ácido 3-hidroxipicolínico: (a) em quelato-*NO* e (b) em quelato-*OO*.

A versatilidade de coordenação do ácido 3-hidroxipicolínico é evidenciada nas estruturas cristalinas de complexos de metais do bloco *d* com este ligando descritas na literatura. O modo de coordenação em quelato-*NO* encontra-se nos complexos de  $\text{Zn(II)}$ ,<sup>45</sup>  $\text{Mo(VI)}$ <sup>46</sup> e  $\text{Re(V)}$ .<sup>47,48</sup> Nos complexos de  $\text{Pd(II)}$  e  $\text{Pt(II)}$  a coordenação é monodentada-*N*, existindo uma interacção fraca entre os centros metálicos e o átomo de O do grupo carboxilato.<sup>47</sup> Este ligando pode ainda coordenar de modo tetradentado, tal como foi descrito para um complexo de  $\text{V(IV)}$ ,<sup>49</sup> em que o mesmo ligando coordena em quelato-*NO* a um centro metálico e em quelato-*OO* a um centro metálico vizinho.

### 2.1.3 Ácido 2-hidroxinicotínico

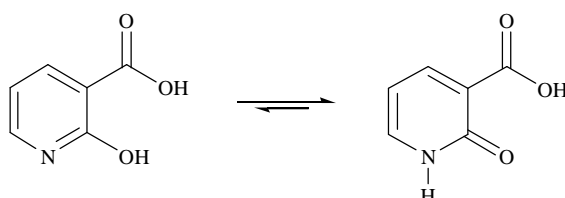
O ácido 2-hidroxinicotínico ( $\text{H}_2\text{nicO}$ ), Figura 2.5, também designado por ácido 2-hidroxipiridino-3-carboxílico, é um isómero de posição do ácido 3-hidroxipicolínico por

troca das posições dos grupos substituintes carboxilo e hidroxilo, foi sintetizado por Fiebel e Spoerri<sup>50</sup> em 1948 e tem aplicações importante em herbicidas e fármacos.<sup>51</sup>



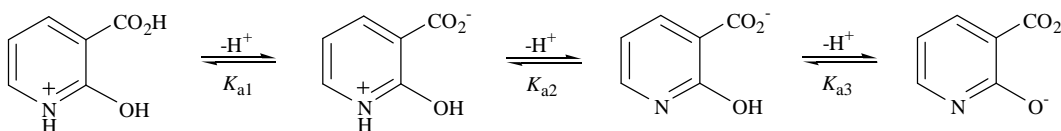
**Figura 2.5** Ácido 2-hidroxinicotínico e o sistema de numeração adoptado.

Devido à proximidade do átomo de H do grupo hidroxilo ao átomo de N básico, o ácido 2-hidroxinicotínico é caracterizado por um equilíbrio tautomérico ceto-enólico, em que a forma cetónica é favorecida no estado sólido, estabilizada por ligações de hidrogénio entre os grupos C=O e CO<sub>2</sub>H (Esquema 2.3).<sup>42</sup> Por exemplo, no caso do ácido 2-mercaptonicotínico, onde o grupo hidroxilo é substituído pelo grupo tiol, a resolução da estrutura cristalina mostra, de forma inequívoca, que esta molécula cristaliza na forma tona formando uma estrutura estabilizada por ligações de hidrogénio intramoleculares (S...H-O) e intermoleculares (O...H-N).<sup>52</sup>



**Esquema 2.3**

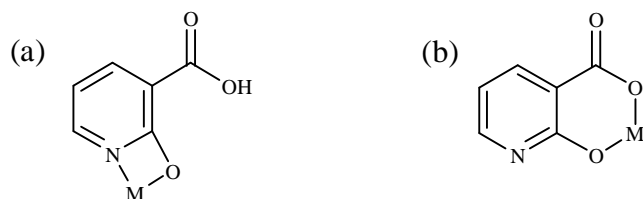
No estudo desenvolvido por Saleh *et al.*<sup>42</sup> concluiu-se que o ácido 2-hidroxinicotínico existe, predominantemente, na forma de ião de *zwitter*, e foram determinadas as constantes de ionização ácidas em solução de água-etanol correspondentes aos equilíbrios existentes para este ácido (Esquema 2.4):<sup>44</sup>  $pK_{a2} = 6,20$  ( $H_2nicO \rightleftharpoons HnicO^-$ ) e  $pK_{a3} = 9,65$  ( $HnicO^- \rightleftharpoons nicO^{2-}$ ). Tal como no caso dos ácidos picolínico e 3-hidroxipicolínico, o átomo de azoto do ácido 2-hidroxinicotínico pode estar protonado a valores de pH muito ácidos ( $H_3nicO^+ \rightleftharpoons H_2nicO$ ,  $pK_{a1} < 1$  em solução aquosa).<sup>43</sup>



**Esquema 2.4**



As possibilidades de coordenação deste ligando a centros metálicos são: através do átomo de N de forma monodentada; através dos átomos de O do grupo carboxilato de forma monodentada, bidentada ou em ponte; através do átomo de N e do átomo de O do grupo hidroxilo desprotonado ( $\text{HnicO}^-$ ), formando um quelato-*NO* constituído por um anel de 4 átomos (Figura 2.6 a); ou através dos átomos de O dos grupos hidroxilo e carboxilo desprotonados ( $\text{nicO}^{2-}$ ), formando um quelato-*OO* constituído por um anel de 6 átomos, (Figura 2.6 b).



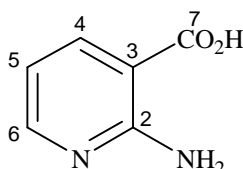
**Figura 2.6** Modos de coordenação do ácido 2-hidroxicotínico: (a) em quelato-*NO* e (b) em quelato-*OO*.

Não foram encontradas referências na literatura a complexos de lantanídeos(III) com o ácido 2-hidroxicotínico. No entanto, encontraram-se alguns estudos de complexos de lantanídeos(III) com o ácido nicotínico,<sup>53-57</sup> dos quais resultaram as estruturas cristalinas dos complexos de La e Sm,<sup>55</sup> Ho<sup>56</sup> e Eu,<sup>57</sup> onde a coordenação ocorre através do grupo carboxilato (bidentado e/ou em ponte). Panigrahi estudou a luminescência dos iões  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Dy}^{3+}$  em solução aquosa contendo o ácido nicotínico, tendo observado que a intensidade de luminescência aumentou 2 a 3 vezes relativamente a soluções aquosas dos iões na ausência de qualquer agente complexante, tal como para os complexos com o ácido picolínico.<sup>19</sup> Devido às propriedades de luminescência apresentadas pelos complexos de Eu(III) e de Tb(III) com o ácido nicotínico, estes complexos foram incorporados em sílica gel e o seu comportamento luminescente foi investigado.<sup>58</sup>

Encontram-se descritos na literatura estudos em solução para complexos metálicos de Al(III),<sup>59,60</sup> Ga(III),<sup>44</sup> V(IV),<sup>43</sup> Cu(II),<sup>61,62</sup> e Hg(II)<sup>5</sup> com o ácido 2-hidroxicotínico. Apenas recentemente foram isolados, no estado sólido, complexos metálicos da segunda e da terceira série de transição, Pd(II), Pt(II), Re(V), Mo(VI) e W(VI), e foram resolvidas as estruturas cristalinas dos complexos de Pd(II) e Pt(II),<sup>63</sup> neste caso, o ligando coordena ao metal de modo monodentado-*N*. Em 2003, foi publicada a estrutura de um complexo de Re(II)<sup>64</sup> com o ácido 2-hidroxicotínico em que a coordenação ocorre através dos átomos de N e de O do grupo hidroxilo, em que cada átomo dador se encontra ligado a centros metálicos vizinhos.

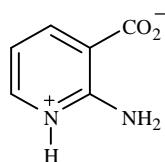
### 2.1.4 Ácido 2-aminonicotínico

O ácido 2-aminonicotínico ( $\text{HnicNH}_2$ ), Figura 2.7, ou ácido 2-aminopiridino-3-carboxílico, foi sintetizado por Hurd e Bethune<sup>65</sup> em 1970. No ácido 2-aminonicotínico, o grupo hidroxilo do ácido 2-hidroxinicotínico é substituído pelo grupo amino.



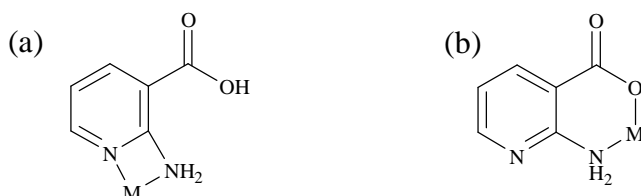
**Figura 2.7** Ácido 2-aminonicotínico e o sistema de numeração adotado.

A resolução da estrutura cristalina do ácido 2-aminonicotínico, por Dobson e Gerkin<sup>66</sup> em 1997, mostrou que esta molécula, quando no estado sólido, existe preferencialmente na forma de íon de *zwitter*, em que o próton do grupo carboxilo se transferiu para o átomo de azoto heterocíclico (Figura 2.8).



**Figura 2.8** Representação do íon de *zwitter* do ácido 2-aminonicotínico.

Este ligando apresenta diversos modos possíveis de coordenação a centros metálicos: através dos átomos de N de forma monodentada; através dos átomos de O do grupo carboxilato ( $\text{nicNH}_2^-$ ) de forma monodentada, bidentada ou em ponte; em quelato-*NN*, através dos átomos de N heterocíclico e do grupo amino (formando um anel de 4 átomos, Figura 2.9 a); ou em quelato-*NO*, através do átomo de N do grupo amino e um átomo de O do grupo carboxilato ( $\text{nicNH}_2^-$ ) (formando um anel de 6 átomos, Figura 2.9 b).



**Figura 2.9** Modos de coordenação do ácido 2-aminonicotínico: (a) em quelato-*NN* e (b) em quelato-*NO*.

O modo de coordenação em quelato-*NN* poderia ser encontrado por exemplo em complexos da 2-aminopiridina, contudo, nas estruturas cristalinas encontradas contendo esse ligando, a coordenação ocorre apenas através do átomo de N heterocíclico.<sup>67-70</sup> O modo de coordenação em quelato-*NO* é semelhante ao encontrado em complexos do ácido antranílico.<sup>71-73</sup>

Quintal<sup>74</sup> sugere que, em complexos de Pd(II), Pt(II), Re(V) e Mo(VI) com este ligando, a coordenação ocorre, ora através do átomo de O do grupo carboxilato, ora através do átomo de N heterocíclico; uma vez que não foi possível obter estruturas cristalinas para qualquer dos compostos, foi recolhida evidência por espectroscopia vibracional e RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C.

## 2.2 Complexos do ácido picolínico

### 2.2.1 Métodos de síntese

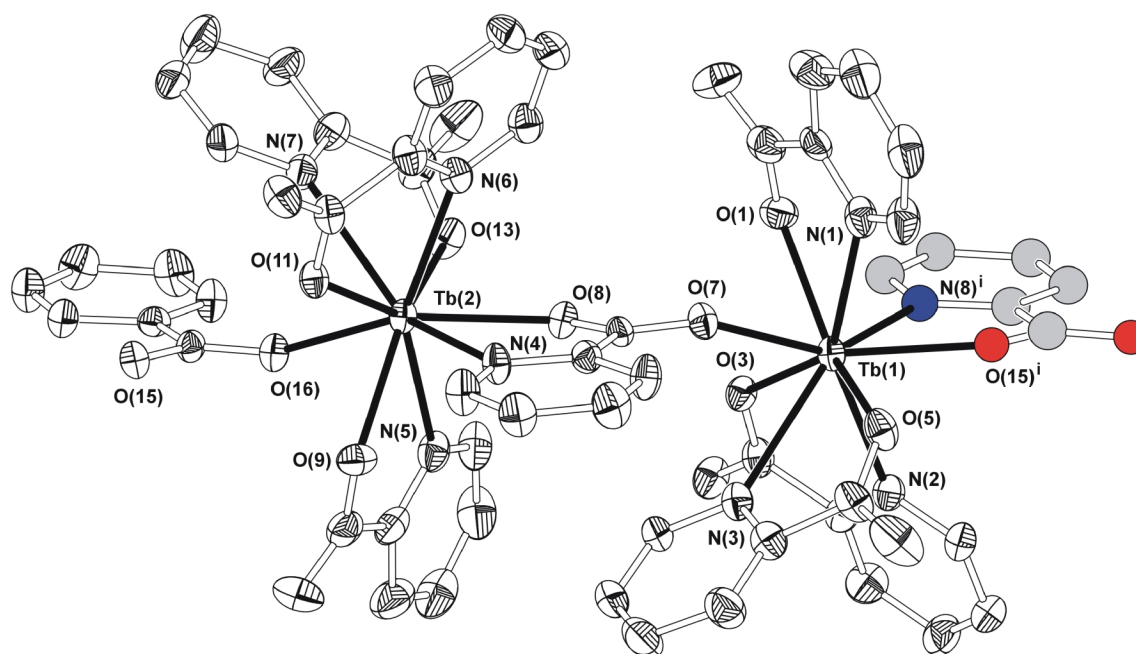
O método de síntese utilizado na preparação dos complexos de lantanídeos com o ácido picolínico, foi adaptado do método descrito na literatura para o complexo de Dy(III) com este ligando.<sup>23</sup>

Sintetizaram-se os complexos K<sub>2</sub>[Ln<sub>2</sub>(pic)<sub>8</sub>] $\cdot$ *n*H<sub>2</sub>O (Ln = Sm **1**, Eu **2**, Gd **3**, Tb **4**) e [t-Bu<sub>4</sub>N][Er(pic)<sub>4</sub>] $\cdot$ 5,5H<sub>2</sub>O **5**. Deste conjunto, os complexos de Sm **1** e de Er **5** com o ácido picolínico são compostos novos. Os complexos **1-5** foram obtidos por precipitação a partir de soluções aquosas contendo cloreto do lantanídeo, ácido picolínico, hidróxido de potássio e cloreto de tetrabutilamónio. Obtiveram-se cristais adequados a difracção de raios-X de cristal único dos complexos **1**, **4** e **5**, que surgiram nas águas-mãe por evaporação lenta do solvente.

### 2.2.2 Estruturas cristalinas

#### *Estrutura cristalina de $K_2[Tb_2(pic)_8] \cdot 7H_2O$ , 4*

O diagrama de ORTEP apresentado na Figura 2.10 representa esquematicamente o complexo aniônico  $[Tb_2(pic)_8]^{2-}$  e na Tabela 2.1 encontram-se os comprimentos de ligação mais relevantes nas esferas de coordenação dos dois catiões  $Tb^{3+}$  cristalograficamente independentes. A estrutura polimérica unidimensional de  $Tb^{3+}$  com o ácido picolínico contém, na sua unidade assimétrica, dois catiões  $Tb^{3+}$ , oito ligandos  $pic^-$ , dois catiões  $K^+$  e sete moléculas de água de cristalização, correspondendo à fórmula empírica  $K_2[Tb_2(pic)_8] \cdot 7H_2O$  4.



**Figura 2.10** Diagrama de ORTEP do complexo  $[Tb_2(pic)_8]^{2-}$ , os átomos estão representados com elipsóides térmicos com probabilidade de 30 % e omitiram-se os átomos de hidrogénio para simplificar.

No complexo, cada catião  $Tb^{3+}$  está rodeado por quatro átomos de N e cinco átomos de O (número de coordenação 9) num ambiente de coordenação que pode ser descrito como prisma trigonal. Quatro ligandos  $pic^-$  coordenam ao  $Tb^{3+}$  em quelato-*NO* e um deles faz a ponte entre centros metálicos vizinhos (Tb(1) e Tb(2), Figura 2.10) através

**Tabela 2.1** Comprimentos (Å) das ligações na esfera de coordenação do complexo **4**.

Tb(1)–O(1)	2,375(7)	Tb(2)–O(8)	2,390(5)
Tb(1)–O(3)	2,359(6)	Tb(2)–O(9)	2,384(6)
Tb(1)–O(5)	2,335(7)	Tb(2)–O(11)	2,342(6)
Tb(1)–O(7)	2,356(6)	Tb(2)–O(13)	2,337(6)
Tb(1)–O(15) <sup>i</sup>	2,390(5)	Tb(2)–O(16)	2,353(6)
Tb(1)–N(1)	2,648(8)	Tb(2)–N(4)	2,617(7)
Tb(1)–N(2)	2,586(8)	Tb(2)–N(5)	2,631(8)
Tb(1)–N(3)	2,731(8)	Tb(2)–N(6)	2,574(8)
Tb(1)–N(8) <sup>i</sup>	2,616(7)	Tb(2)–N(7)	2,733(8)

Simetria usada para gerar átomos equivalentes: <sup>1</sup> x, 1+y, z.

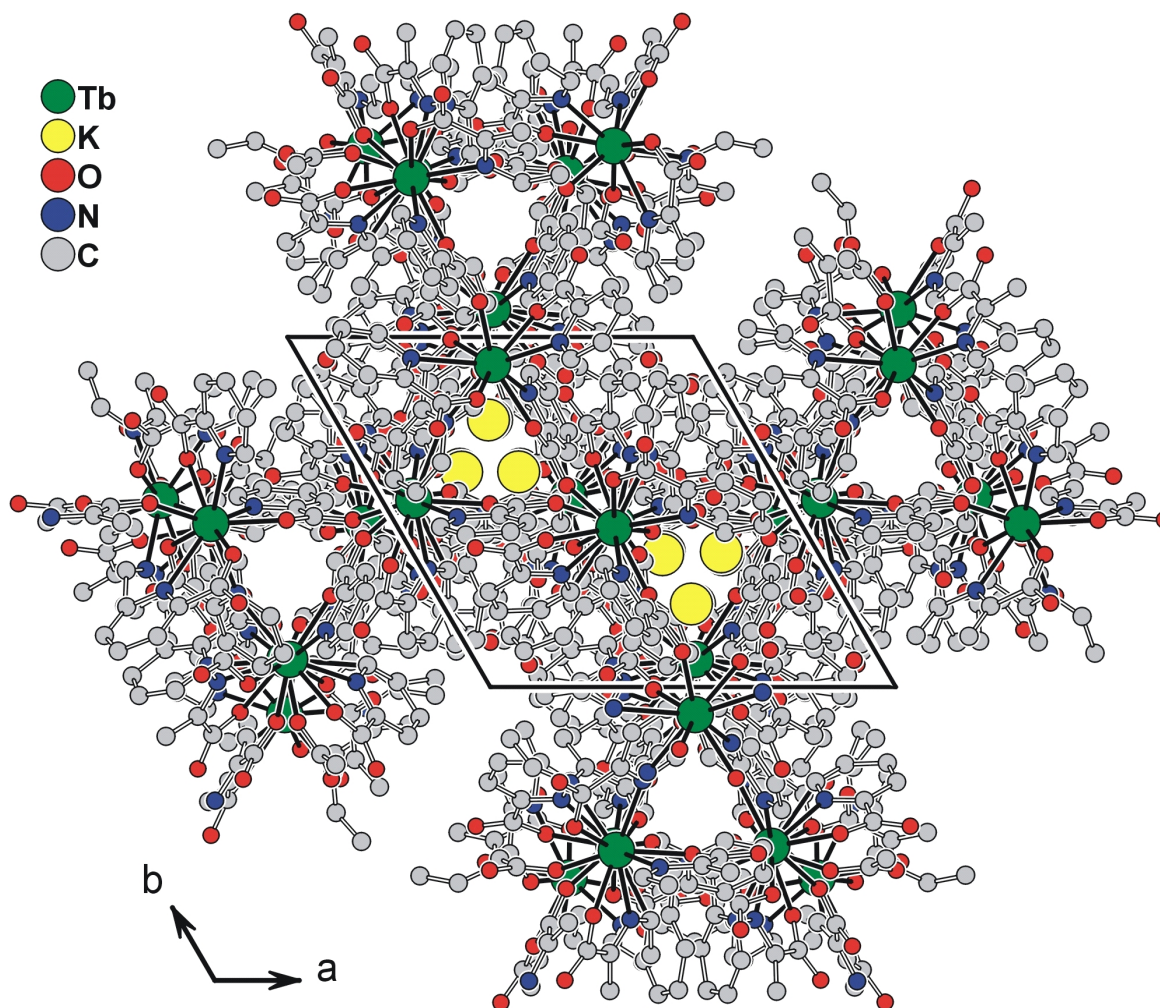
do grupo carboxilato, formando um polímero aniônico unidimensional. No complexo **4**, as distâncias Tb–N, dentro da gama 2,574(8) a 2,733(8) Å, e Tb–O, dentro da gama 2,335(7) a 2,390(5) Å, são comparáveis com as distâncias Tb–N e Tb–O, respectivamente, de 2,571(12)–2,683(12) e 2,324(9)–2,435(8) Å, na estrutura Na[Tb(pic)<sub>4</sub>].1,5H<sub>2</sub>O, e 2,566(17)–2,751(14) e 2,273(15)–2,384(15) Å, na estrutura NH<sub>4</sub>[Tb(pic)<sub>4</sub>].2H<sub>2</sub>O, publicadas por Sendor *et al.*<sup>24</sup>

Os polímeros [Tb<sub>2</sub>(pic)<sub>8</sub>]<sub>n</sub><sup>2n-</sup> empacotam lateralmente, no plano *ab*, formando um sistema de canais ao longo do eixo *c* da célula unitária, que contém as moléculas de água de cristalização e os contra-íões K<sup>+</sup>, Figura 2.11. Tridimensionalmente, as cadeias [Tb<sub>2</sub>(pic)<sub>8</sub>]<sub>n</sub><sup>2n-</sup> empacotam formando camadas que alternam ao longo do eixo *c* numa forma ABCABC..., descrevendo no plano *ab* o mosaico hexagonal típico do sistema cristalino.

É possível afirmar que os compostos **1-4** são isoestruturais atendendo aos parâmetros das células unitárias (Tabela 2.2), às análises elementares e aos resultados espectroscópicos obtidos para caracterizar os complexos.

**Tabela 2.2** Parâmetros das células unitárias para os complexos K<sub>2</sub>[Ln<sub>2</sub>(pic)<sub>8</sub>].*n*H<sub>2</sub>O **1-4**.

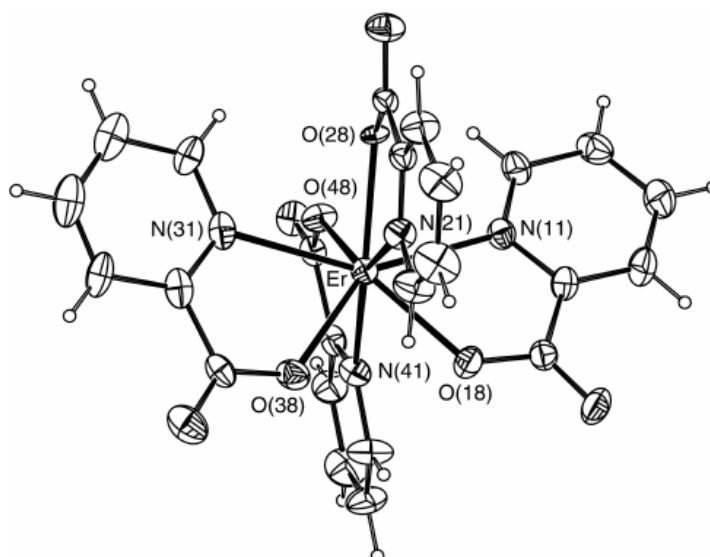
Composto	<i>a</i> /Å	<i>b</i> /Å	<i>c</i> /Å	<i>a</i> °	<i>b</i> °	<i>g</i> °
K <sub>2</sub> [Sm <sub>2</sub> (pic) <sub>8</sub> ].2H <sub>2</sub> O <b>1</b>	12,77	12,79	62,26	90	90	120
K <sub>2</sub> [Eu <sub>2</sub> (pic) <sub>8</sub> ].4H <sub>2</sub> O <b>2</b>	12,78	12,78	62,20	90	90	120
K <sub>2</sub> [Gd <sub>2</sub> (pic) <sub>8</sub> ].2H <sub>2</sub> O <b>3</b>	12,69	12,69	62,13	90	90	120
K <sub>2</sub> [Tb <sub>2</sub> (pic) <sub>8</sub> ].7H <sub>2</sub> O <b>4</b>	12,72	12,72	62,23	90	90	120



**Figura 2.11** Representação do empacotamento cristalino de  $K_2[Tb_2(pic)_8] \cdot 7H_2O$  **4** ao longo do eixo  $c$ ; para simplificar, os átomos de hidrogénio foram omitidos.

#### *Estrutura cristalina de $[^nBu_4N][Er(pic)_4] \cdot 5,5H_2O$ , **5***

O catião  $Er^{3+}$  formou um composto mononuclear, em oposição às estruturas poliméricas formadas pelos iões  $Sm^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$  e  $Tb^{3+}$  (**1-4**). A estrutura cristalina do complexo de Er **5** é constituída por uma unidade assimétrica composta pelo anião  $[Er(pic)_4]^-$ , pelo catião  $(^nBu_4N)^+$  e por 5,5 moléculas de água de cristalização. Na Figura 2.12 apresenta-se o diagrama de ORTEP do complexo aniônico  $[Er(pic)_4]^-$  e na Tabela 2.3 encontram-se os comprimentos e ângulos das ligações na esfera de coordenação do  $Er^{3+}$ .



**Figura 2.12** Diagrama de ORTEP do complexo  $[\text{Er}(\text{pic})_4]$ , os átomos estão representados com elipsóides térmicos com probabilidade de 20 %.

**Tabela 2.3** Comprimentos (Å) e ângulos ( $^\circ$ ) das ligações na esfera de coordenação do complexo **5**.

Er-N(11)	2,489(8)	Er-N(31)	2,517(9)
Er-N(21)	2,532(8)	Er-N(41)	2,504(9)
Er-O(18)	2,316(7)	Er-O(28)	2,283(6)
Er-O(38)	2,286(6)	Er-O(49)	2,278(6)
O(49)-Er-O(28)	78,0(2)	O(49)-Er-O(38)	119,7(3)
O(28)-Er-O(38)	134,1(3)	O(49)-Er-O(18)	132,8(2)
O(28)-Er-O(18)	122,8(3)	O(38)-Er-O(18)	78,0(3)
O(49)-Er-N(11)	82,6(3)	O(28)-Er-N(11)	75,8(3)
O(38)-Er-N(11)	143,1(3)	O(18)-Er-N(11)	65,9(3)
O(49)-Er-N(41)	65,4(3)	O(28)-Er-N(41)	141,1(2)
O(38)-Er-N(41)	78,6(3)	O(18)-Er-N(41)	77,9(3)
N(11)-Er-N(41)	86,5(3)	O(49)-Er-N(31)	81,7(3)
O(28)-Er-N(31)	76,1(3)	O(38)-Er-N(31)	66,5(3)
O(18)-Er-N(31)	140,7(3)	N(11)-Er-N(31)	150,0(3)
N(41)-Er-N(31)	109,6(3)	O(49)-Er-N(21)	142,8(3)
O(28)-Er-N(21)	65,6(2)	O(38)-Er-N(21)	83,5(3)
O(18)-Er-N(21)	77,0(3)	N(11)-Er-N(21)	95,0(3)
N(41)-Er-N(21)	151,7(3)	N(31)-Er-N(21)	82,5(3)

O ambiente de coordenação formado pelos quatro ligandos  $\text{pic}^-$ , coordenados em quelato-*NO* ao  $\text{Er}^{3+}$ , pode ser descrito como um dodecaedro com distorção trigonal.<sup>75</sup> Neste caso, o centro metálico tem menos um átomo de O na primeira esfera de coordenação (número de coordenação 8) relativamente aos complexos anteriores **1-4** (número de coordenação 9). As distâncias Er-N, desde 2,489(8) a 2,532(8) Å, e Er-O, desde 2,286(6) a 2,316(7) Å, comparam com as distâncias Er-N e Er-O (respectivamente, 2,459-2,622 e 2,254-2,386 Å) nas seis estruturas encontradas na CCDB (*Cambridge Crystallographic Data Base*) contendo o poliedro de coordenação  $\text{ErN}_4\text{O}_4$ .<sup>76</sup>

### 2.2.3 Caracterização por espectroscopia vibracional e RMN

As bandas seleccionadas dos espectros de absorção no infravermelho e de difusão de Raman, do ácido picolínico e dos seus complexos **1-5**, e as respectivas atribuições, são apresentadas na Tabela 2.4. Os espectros dos compostos **1-4** são muito semelhantes para os quatro complexos. As atribuições são baseadas em dados existentes na literatura para o ácido picolínico<sup>77</sup> e seus complexos de lantanídeos.<sup>24</sup> Seleccionaram-se as bandas do ligando mais sensíveis à coordenação com metais: elongações anti-simétrica e simétrica do grupo carboxilato,  $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$  e  $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$ , e elongações acopladas do anel piridina,  $\nu(\text{CN})$  e  $\nu(\text{CC})$ . A banda de elongação  $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$  surge nos complexos a cerca de  $1620\text{ cm}^{-1}$  (**1-4**) e a  $1648\text{ cm}^{-1}$  (**5**), sofrendo desvios para números de onda inferiores (respectivamente, *ca.* 106 e  $74\text{ cm}^{-1}$ ), enquanto que a banda de elongação  $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$  sofre desvios para números de onda superiores (até  $40\text{ cm}^{-1}$ ), relativamente ao ligando livre. Estes desvios mostram que o ligando está coordenado ao lantanídeo através do átomo de O do grupo carboxilato. As bandas de elongação acopladas  $\nu(\text{CN})$  e  $\nu(\text{CC})$ , a  $1608$  e  $1594\text{ cm}^{-1}$  no ligando, desviam-se para  $1585$  e  $1565\text{ cm}^{-1}$  (**1-4**) e  $1596$  e  $1567\text{ cm}^{-1}$  (**5**) nos complexos, evidenciando que o átomo de N também está envolvido na coordenação ao lantanídeo. Encontram-se na literatura desvios semelhantes para complexos de lantanídeos com o ácido picolínico,<sup>24</sup> de acordo com a coordenação em quelato-*NO* conforme mostram as estruturas cristalinas dos complexos **4** e **5**. Os espectros de IV dos complexos (**1-5**) apresentam uma banda de absorção larga e forte com o máximo na gama  $3475\text{-}3420\text{ cm}^{-1}$  atribuída às elongações  $\nu(\text{O-H})$  das moléculas de água de cristalização. Nos espectros vibracionais do composto **5**,



observam-se, ainda, duas bandas estreitas a 2960 e 2875  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas à elongação  $\nu(\text{C-H})$  do contra-íão ( $^n\text{Bu}_4\text{N}$ ).

**Tabela 2.4** Dados espectroscópicos do ácido picolínico e dos seus complexos **1-5**.

Composto	Espectroscopia vibracional <sup>a</sup> ( $\text{cm}^{-1}$ )			RMN de $^1\text{H}^d$ (d/ppm)			
	$n_{\text{as}}(\text{CO}_2)^b$	$n(\text{CN}), n(\text{CC})$	$n_{\text{s}}(\text{CO}_2)^c$	$\text{H}^3$	$\text{H}^4$	$\text{H}^5$	$\text{H}^6$
Hpic	1722 F <i>1692(3)</i>	1608 F, 1594 mF <i>1620(3), 1596(5)</i>	1344 mF <i>1358(3)</i>	8,23	8,51	7,97	8,59
$\text{K}_2[\text{Sm}_2(\text{pic})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <b>1</b>	1621 mF	1585 mF, 1565 mF <i>1596(3), 1569(2)</i>	1382 mF <i>1383(1)</i>	7,67	7,74	7,16	7,87
$\text{K}_2[\text{Eu}_2(\text{pic})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ <b>2</b>	1623 mF	1585 mF, 1565 mF <i>1596(5), 1570(4)</i>	1382 mF <i>1386(3)</i>	6,32	6,77	6,32	7,36
$\text{K}_2[\text{Gd}_2(\text{pic})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <b>3</b>	1616 mF	1585 mF, 1567 F <i>1596(5), 1570(4)</i>	1384 mF <i>1386(3)</i>	-	-	-	-
$\text{K}_2[\text{Tb}_2(\text{pic})_8] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ <b>4</b>	1619 mF	1587 mF, 1567 mF <i>1596(5), 1570(4)</i>	1384 mF <i>1391(3)</i>	-22,52	-11,25	-58,70	1,37
$^n\text{Bu}_4\text{N}[\text{Er}(\text{pic})_4] \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ <b>5</b>	1648 mF <i>1654(2)</i>	1596 mF, 1567 F <i>1601(5), 1571(3)</i>	1365 mF <i>1363(3)</i>	13,96	13,96	11,97	13,96

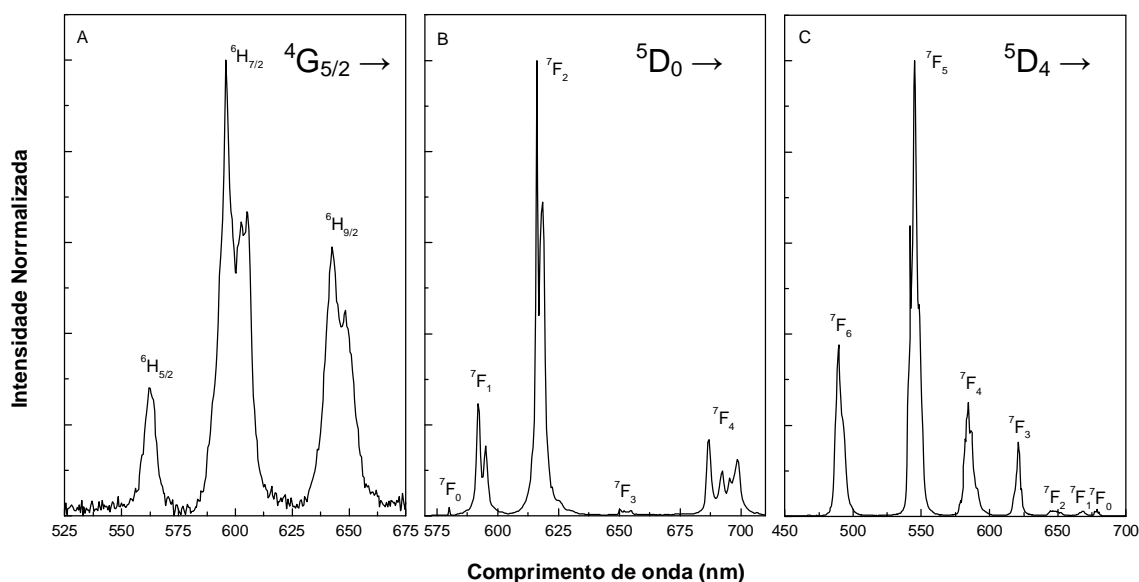
<sup>a</sup> Dados de Raman em itálico; <sup>b</sup>  $\nu(\text{C=O})$  e <sup>c</sup>  $\nu(\text{C-O})$  no Hpic; mF-muito forte; F-forte; <sup>d</sup> em  $\text{D}_2\text{O}$ .

Na Tabela 2.4 são também apresentados os desvios químicos dos prótons para o ácido picolínico e para os seus complexos **1**, **2**, **4** e **5** em  $\text{D}_2\text{O}$ . Os dupletos, atribuídos aos prótons  $\text{H}^3$  e  $\text{H}^6$ , e os tripletos, atribuídos aos prótons  $\text{H}^4$  e  $\text{H}^5$ , observados no espectro do ligando livre transformam-se em sinais largos e sofrem desvios para campos mais altos nos espectros dos complexos **1**, **2** e **4**. Tal como seria de esperar, o complexo de  $\text{Tb}^{3+}$  é aquele que apresenta maiores desvios, devido ao seu paramagnetismo elevado; e o de  $\text{Sm}^{3+}$  é aquele que apresenta menores desvios, por ser o lantanídeo menos paramagnético (com excepção de  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Lu}^{3+}$ , que não são paramagnéticos). Relativamente ao composto **5**, os sinais largos observados sofrem desvios para campos menores, contrariamente aos desvios observados para os restantes compostos, observando-se, ainda, quatro singuletos largos a 3,38 (8H,  $\text{CH}_2$ ), 1,88 (8H,  $\text{CH}_2$ ), 1,69 (8H,  $\text{CH}_2$ ), e 1,23 (12H,  $\text{CH}_3$ ) ppm correspondentes ao íão de tetrabutylamónio.

## 2.2.4 Estudos de fotoluminescência

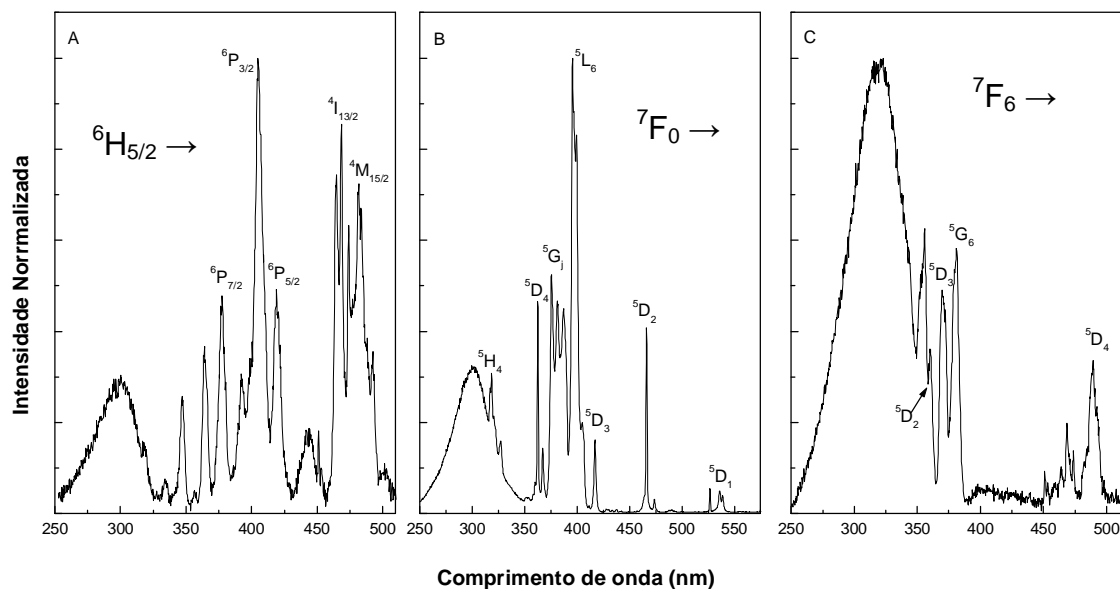
### *Estudos de fotoluminescência de $K_2[Ln_2(pic)_8] \cdot nH_2O$ , **1**, **2** e **4***

Na Figura 2.13 são apresentados os espectros de emissão dos complexos de Sm **1**, Eu **2** e Tb **4**, obtidos a 300 K com excitação a 405 (Sm), 395 (Eu) e 300 nm (Tb). Os espectros de emissão dos complexos são compostos apenas por linhas estreitas atribuídas às transições intra- $4f^5$  ( $Sm^{3+}$ ),  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2,7/2,9/2}$ , intra- $4f^6$  ( $Eu^{3+}$ ),  $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$ , e intra- $4f^8$  ( $Tb^{3+}$ ),  $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6-0}$ .



**Figura 2.13** Espectros de emissão dos complexos  $K_2[Ln_2(pic)_8] \cdot nH_2O$ : Ln = Sm (A), Ln = Eu (B) e Ln = Tb (C), obtidos a 300 K e com excitação, respectivamente, a 405, 395 e 300 nm.

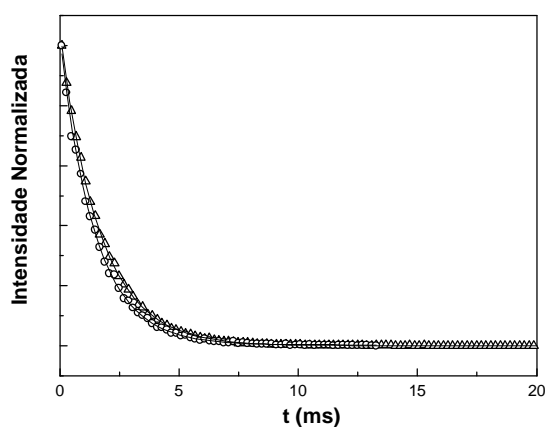
Os espectros de excitação, apresentados na Figura 2.14, foram obtidos a 300 K, monitorizados a 595 (Sm), 616 (Eu) e 544 nm (Tb). Nestes espectros observa-se uma série de linhas estreitas, características dos níveis de energia do respectivo catião  $Ln^{3+}$ , e uma banda larga, associada aos níveis do ligando. Nos complexos de Sm **1** e Eu **2**, esta banda larga (com o máximo a 300 nm) é menos intensa do que as transições do centro metálico, indicando que a excitação directa do metal é comparável ao processo de excitação via níveis de energia dos ligandos. Enquanto que no complexo de Tb **4**, a banda larga (com o máximo a 320 nm) é mais intensa do que as transições do centro metálico, sugerindo precisamente o contrário.



**Figura 2.14** Espectros de excitação dos complexos  $K_2[Ln_2(pic)_8] \cdot nH_2O$ : Ln = Sm (A), Ln = Eu (B) e Ln = Tb (C), medidos a 300 K e monitorizados, respectivamente, a 595, 616 e 544 nm.

O facto de não se detectar a emissão dos níveis do ligando nos espectros de emissão e de serem detectados nos espectros de excitação sugere que os processos de transferência de energia ligando  $\rightarrow$  metal nos complexos são eficientes ou que a desactivação dos níveis dos ligandos é essencialmente não radiativa.

As curvas de decaimento dos complexos de Eu **2** e Tb **4**, medidas a 300 K, monitorizadas a 616 (Eu) e 544 nm (Tb) e com excitação a 395 (Eu) e 300 nm (Tb), descrevem curvas exponenciais simples, tal como mostra a Figura 2.15, que ajustadas à



**Figura 2.15** Curvas de decaimento dos complexos  $K_2[Ln_2(pic)_8] \cdot nH_2O$ : Ln = Eu ( $\Delta$ ) e Ln = Tb ( $\circ$ ), medidas a 300 K, com excitação a 395 (Eu) e 300 nm (Tb) e monitorizada a 616 (Eu) e 544 nm (Tb); as linhas a cheio representam o ajuste à Equação 1.1.

Equação 1.1 revelam os tempos de vida apresentados na Tabela 2.5. Nesta tabela foram incluídos os tempos de vida encontrados para os complexos análogos publicados por Sendor *et al.*<sup>24</sup> Os tempos de vida determinados para os iões  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  nos complexos  $\text{K}_2[\text{Eu}_2(\text{pic})_8] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $1,651 \pm 0,005$  ms) e  $\text{K}_2[\text{Tb}_2(\text{pic})_8] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $1,459 \pm 0,014$  ms) são comparáveis aos encontrados nos complexos  $\text{Na}[\text{Eu}(\text{pic})_4] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  ( $1,603 \pm 0,002$  ms)<sup>24</sup> e  $\text{NH}_4[\text{Tb}(\text{pic})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $1,639 \pm 0,001$  ms)<sup>24</sup>.

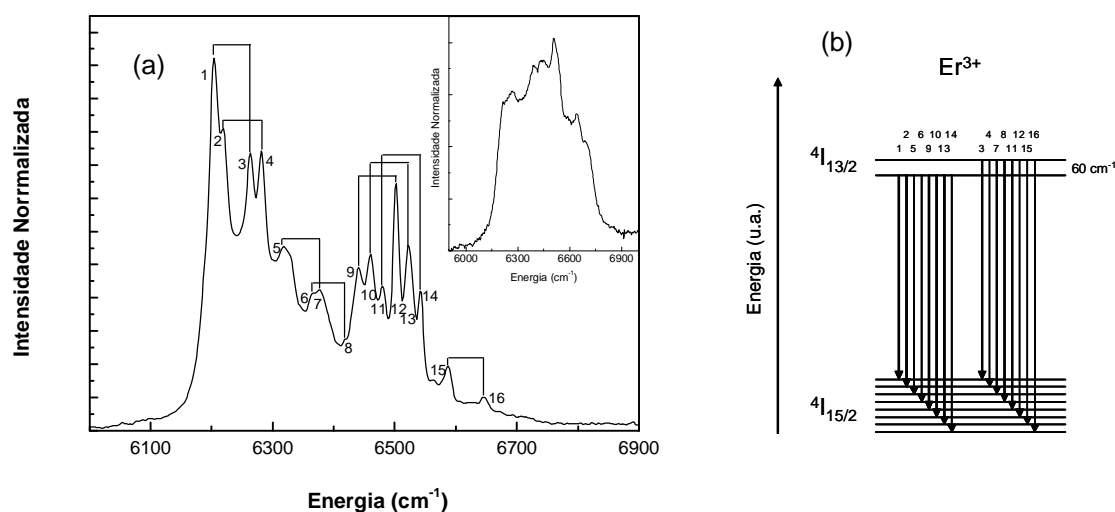
**Tabela 2.5** Tempos de vida nos complexos  $\text{K}_2[\text{Ln}_2(\text{pic})_8] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}$  **2**,  $\text{Tb}$  **4**) e  $\text{X}[\text{Ln}(\text{pic})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ <sup>24</sup>.

Complexo	$\tau_{\text{Eu(III)}} \text{ (ms)}$	$\tau_{\text{Tb(III)}} \text{ (ms)}$
$\text{K}_2[\text{Ln}_2(\text{pic})_8] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ <b>2</b> e <b>4</b>	$1,651 \pm 0,005$	$1,459 \pm 0,014$
$\text{X}[\text{Ln}(\text{pic})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ <sup>a</sup>	$1,603 \pm 0,002$	$1,639 \pm 0,001$

<sup>a</sup>  $\text{Na}[\text{Eu}(\text{pic})_4] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{NH}_4[\text{Tb}(\text{pic})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .<sup>24</sup>

#### *Estudos de fotoluminescência de $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Er}(\text{pic})_4] \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ , **5***

Na Figura 2.16 (a) apresentam-se os espectros de emissão do composto **5**, obtidos a 300 e 77 K, com excitação a 514,5 nm. Os espectros exibem a emissão típica do  $\text{Er}^{3+}$  na zona do infravermelho, resultante de transições intra- $4f^{11}$ ,  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ . Com o aumento da temperatura, de 77 até 300 K, a linha de maior intensidade a  $6203,9 \text{ cm}^{-1}$  (1612 nm) desvia-se para  $6506,7 \text{ cm}^{-1}$  (1537 nm). À temperatura de 77 K, o primeiro nível excitado do multipletto ( $^4\text{I}_{13/2}$ ) pode estar termicamente populado, atendendo a que a diferença de energia entre este nível e o nível fundamental é da ordem dos  $60\text{-}80 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>78-80</sup> De facto, encontra-se uma diferença de energia constante ( $60 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ ) entre pares de transições. Assim, as 16 componentes de Stark, facilmente identificáveis no espectro de emissão a 77 K, correspondem ao dobro do número de componentes de Stark do multipletto fundamental (8), Figura 2.16 (b), de acordo com o grupo espacial cristalográfico, indicando que os catiões de  $\text{Er}^{3+}$  ocupam em média o mesmo grupo de baixa simetria. À temperatura de 300 K observa-se uma diminuição *ca.* 20 % para a intensidade integrada da transição  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ , e o seu perfil torna-se mais largo dificultando a identificação clara das 16 componentes de Stark.



**Figura 2.16** Espectros de emissão no IV, com excitação a 514,5 nm, do complexo  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Er}(\text{pic})_4] \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$  (a): a 77 K e no gráfico inserido a 300 K. Diagrama de energias do íon  $\text{Er}^{3+}$  (b).

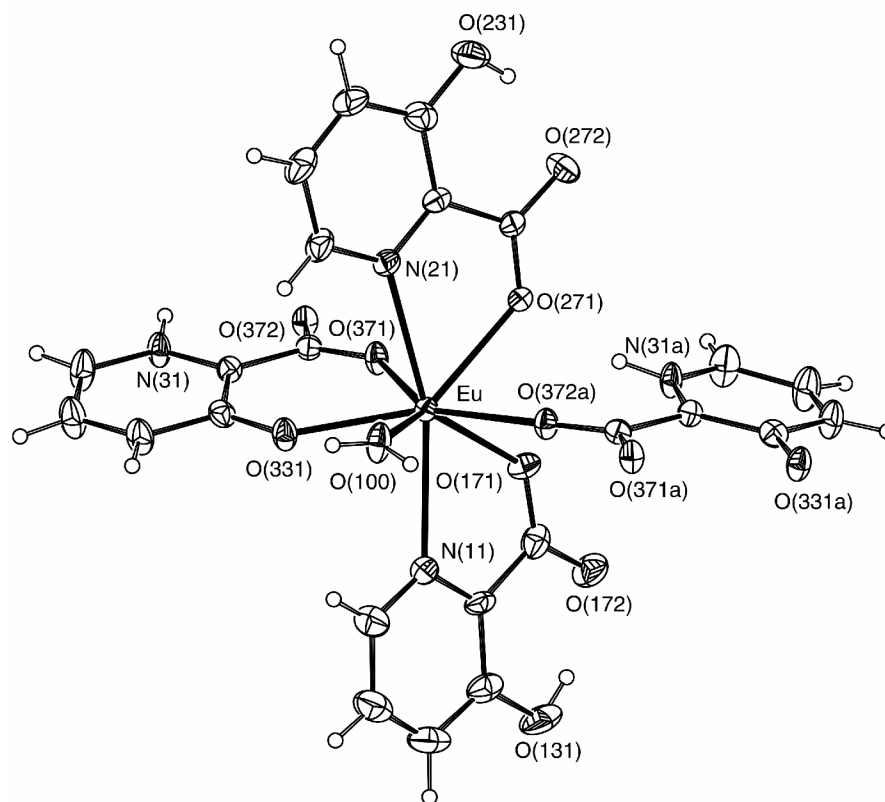
## 2.3 Complexos do ácido 3-hidroxipicolínico

### 2.3.1 Métodos de síntese

Foram preparados novos complexos de lantanídeos com o ácido 3-hidroxipicolínico de fórmula geral:  $[\text{Ln}(\text{picOH})_2(\mu\text{-HpicO})(\text{H}_2\text{O})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}$  **6**,  $\text{Eu}$  **7**,  $\text{Gd}$  **8**,  $\text{Tb}$  **9**,  $\text{Er}$  **10**,  $\text{Tm}$  **11**), usando uma adaptação do método referido para a preparação dos complexos do ácido picolínico.<sup>23</sup> Os complexos **6-11** foram obtidos por reacção, em meio aquoso, do ácido 3-hidroxipicolínico com os hidróxidos dos lantanídeos, estes preparados a partir dos sais de lantanídeos e de hidróxido de potássio. Obtiveram-se cristais do complexo de  $\text{Eu}$  **7** por evaporação lenta de solvente a partir das águas-mãe, cuja estrutura foi resolvida por difracção de raios-X de cristal único.

### 2.3.2 Estrutura cristalina

Na Figura 2.17 é apresentado o diagrama de ORTEP para o complexo  $[\text{Eu}(\text{picOH})_2(\mu\text{-HpicO})(\text{H}_2\text{O})]$  e na Tabela 2.6 encontram-se os comprimentos e ângulos das ligações na esfera de coordenação do  $\text{Eu}^{3+}$ .



**Figura 2.17** Diagrama de ORTEP do complexo  $[\text{Eu}(\text{picOH})_2(\mu\text{-HpicO})(\text{H}_2\text{O})]$ , os átomos estão representados com elipsóides térmicos com probabilidade de 30 %.

A estrutura cristalina do composto **7** é constituída por uma unidade assimétrica composta pelo complexo  $[\text{Eu}(\text{picOH})_2(\mu\text{-HpicO})(\text{H}_2\text{O})]$  e três moléculas de água. Todos os centros metálicos estão ligados a dois átomos de N e a seis átomos de O num ambiente de coordenação que pode ser descrito como um dodecaedro com distorção trigonal.<sup>75</sup> Os dois ligandos,  $\text{picOH}^-$ , encontram-se em posição praticamente *trans* formando um ângulo diedro de  $9,1(1)^\circ$ , e coordenam em quelato-*NO* com distâncias Eu-N de  $2,596(5)$  e  $2,578(5)$  Å e Eu-O de  $2,373(4)$  e  $2,410(4)$  Å. O terceiro ligando,  $\text{HpicO}^-$ , forma um quelato-*OO* com distâncias Eu-O de  $2,393(4)$  e  $2,309(4)$  Å, e faz a ponte à unidade estrutural seguinte,  $[\text{Eu}(\text{picOH})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ , através do outro átomo de O do grupo carboxilato ligando-se ao centro metálico vizinho, com a distância Eu-O de  $2,390(4)$  Å, formando um ângulo C-O-Eu de  $166,7(4)^\circ$  e distanciando os catiões  $\text{Eu}^{3+}$  vizinhos de  $6,943(1)$  Å. A esfera de coordenação de oito átomos é completada por uma molécula de água que dista  $2,389(4)$  Å ao centro metálico. As distâncias Eu-N e Eu-O determinadas para o composto **7** são

**Tabela 2.6** Comprimentos (Å) e ângulos (°) das ligações na esfera de coordenação do complexo **7**.

Eu-O(331)	2,309(4)	Eu-O(171)	2,373(4)
Eu-O(100)	2,389(4)	Eu-O(372) <sup>a</sup>	2,390(4)
Eu-O(371)	2,393(4)	Eu-O(271)	2,410(4)
Eu-N(21)	2,578(5)	Eu-N(11)	2,596(5)
O(331)-Eu-O(171)	123,7(2)	O(331)-Eu-O(100)	71,9(2)
O(171)-Eu-O(100)	136,0(2)	O(331)-Eu-O(372) <sup>a</sup>	143,4(1)
O(171)-Eu-O(372) <sup>a</sup>	78,8(2)	O(100)-Eu-O(372) <sup>a</sup>	72,4(1)
O(331)-Eu-O(371)	72,1(1)	O(171)-Eu-O(371)	77,7(2)
O(100)-Eu-O(371)	141,2(1)	O(372) <sup>a</sup> -Eu-O(371)	144,6(1)
O(331)-Eu-O(271)	137,0(2)	O(171)-Eu-O(271)	72,4(2)
O(100)-Eu-O(271)	127,3(2)	O(372) <sup>a</sup> -Eu-O(271)	73,8(1)
O(371)-Eu-O(271)	74,5(1)	O(331)-Eu-N(21)	86,0(2)
O(171)-Eu-N(21)	136,5(2)	O(100)-Eu-N(21)	80,3(2)
O(372) <sup>a</sup> -Eu-N(21)	95,7(2)	O(371)-Eu-N(21)	83,4(2)
O(271)-Eu-N(21)	64,3(1)	O(331)-Eu-N(11)	79,2(2)
O(171)-Eu-N(11)	64,7(2)	O(100)-Eu-N(11)	81,3(2)
O(372) <sup>a</sup> -Eu-N(11)	87,7(2)	O(371)-Eu-N(11)	105,5(2)
O(271)-Eu-N(11)	135,8(2)	N(21)-Eu-N(11)	159,3(2)
C(37) <sup>a</sup> -O(372) <sup>a</sup> -Eu	166,7(4)		

Simetria usada para gerar átomos equivalentes: <sup>a</sup> x, -y+3/2, z+1/2.

comparáveis com aquelas que foram encontradas na CCDB para 19 estruturas contendo o poliedro de coordenação  $\text{EuN}_2\text{O}_6$  com as distâncias Eu-N e Eu-O dentro da gama, respectivamente, 2,448-2,655 e 2,224-2,510 Å.<sup>76</sup> O balanço de cargas para o complexo **7** requer que os ligandos estejam monodesprotonados. A partir do último mapa diferenças de Fourier, foi possível identificar a integridade do grupo hidroxilo nos ligandos  $\text{picOH}^-$ , e localizar o terceiro próton no átomo de N do ligando em ponte  $\text{Hpico}^-$ . O grupo hidroxilo dos ligandos  $\text{picOH}^-$  e o átomo de hidrogénio localizado no átomo de N estão envolvidos em ligações de hidrogénio com o grupo carboxilato do ligando  $\text{Hpico}^-$ . Na Tabela 2.7 apresentam-se os comprimentos das ligações de hidrogénio juntamente com outras interações intermoleculares por ligações de hidrogénio.

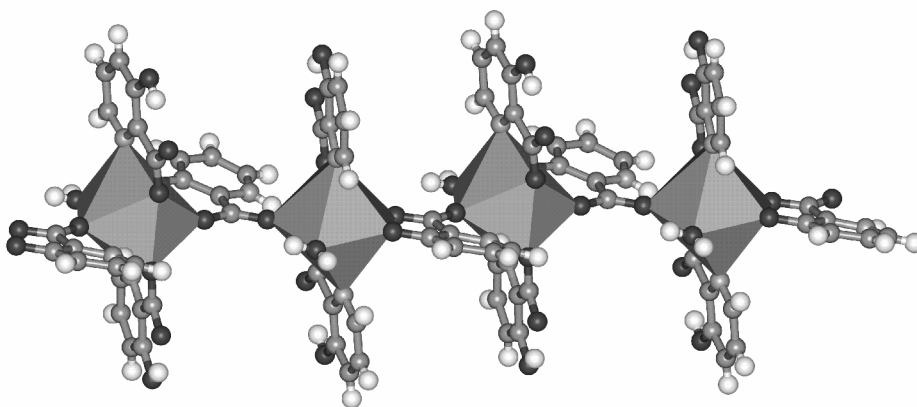
**Tabela 2.7** Distâncias (Å) e ângulos (°) entre átomos dadores (D) e aceptadores (A) das ligações de hidrogénio no composto **7**.

D-H...A	Distâncias (Å)		Ângulo (°)
	H...A	D...A	D-H...A
N(31)-H(31)...O(372)	2,30(5)	2,665(5)	104(3)
N(31)-H(31)...O(171) <sup>a</sup>	2,57(6)	3,035(7)	113(5)
N(31)-H(31)...O(271) <sup>a</sup>	1,90(5)	2,779(6)	167(6)
O(100)-H(101)...O(300)	1,89(2)	2,702(7)	172(7)
O(100)-H(102)...O(200)	1,92(4)	2,712(6)	163(7)
O(131)-H(131)...O(172)	1,77(10)	2,551(8)	160(11)
O(200)-H(201)...O(272) <sup>b</sup>	2,00(6)	2,811(7)	168(6)
O(200)-H(202)...O(300) <sup>c</sup>	1,99(6)	2,792(8)	167(6)
O(231)-H(231)...O(272)	1,86(9)	2,610(7)	152(8)
O(300)-H(301)...O(371) <sup>d</sup>	2,10(3)	2,892(5)	163(6)
O(300)-H(302)...O(400) <sup>a</sup>	1,98(6)	2,778(10)	166(4)
O(400)-H(402)...O(172)	1,89(9)	2,714(10)	173(11)

Simetria usada para gerar átomos equivalentes: <sup>a</sup>  $x, 3/2-y, -1/2+z$ ; <sup>b</sup>  $1-x, 1/2+y, 3/2-z$ ;

<sup>c</sup>  $1-x, 2-y, 2-z$ ; <sup>d</sup>  $x, 3/2-y, 1/2+z$

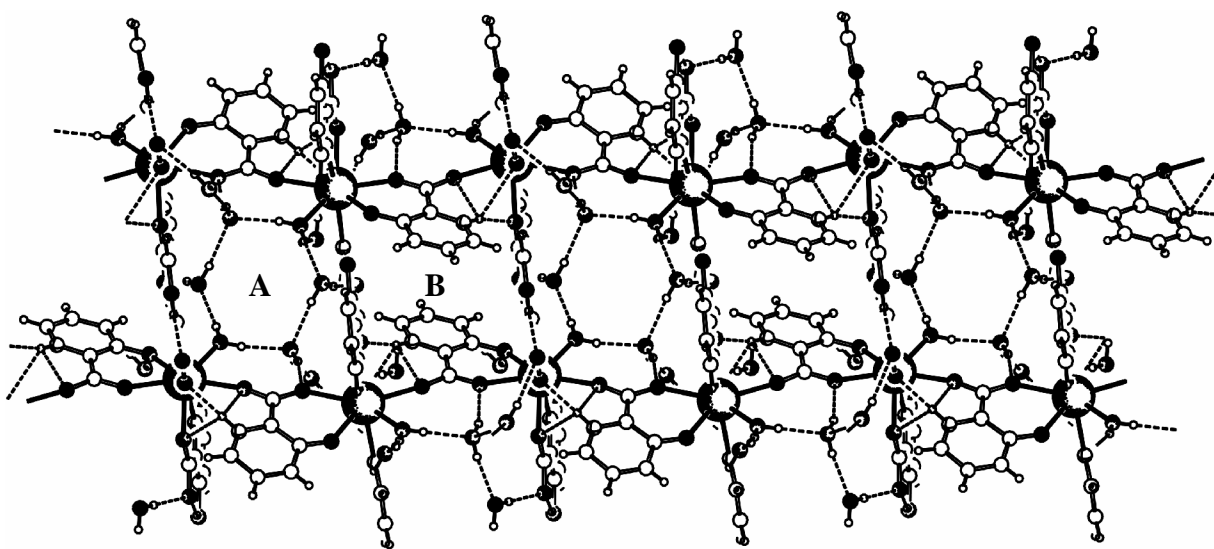
O ligando em ponte, HpicO<sup>-</sup>, coordena de modo tridentado e organiza a cadeia polimérica unidimensional, {Eu(picOH)<sub>2</sub>(μ-HpicO)(H<sub>2</sub>O)}<sub>n</sub>. A geometria total da cadeia polimérica encontra-se representada na Figura 2.18, por poliedros com os catiões Eu<sup>3+</sup> no seu centro, ao longo do eixo *c*.



**Figura 2.18** Representação da cadeia polimérica {Eu(picOH)<sub>2</sub>(μ-HpicO)(H<sub>2</sub>O)}<sub>n</sub> ao longo do eixo *c*.



A cadeia unidimensional forma uma rede bidimensional através de um extenso e complexo sistema de ligações de hidrogénio entre águas de cristalização, águas coordenadas e os restantes átomos dadores de todos os ligandos. Na Figura 2.19 observam-se as interações das ligações de hidrogénio ao longo do eixo *c* e as dimensões correspondentes encontram-se na Tabela 2.7. Um aspecto interessante, que resulta das ligações de hidrogénio, é a formação de anéis supramoleculares hexagonais centrosimétricos (Zona **A** na Figura 2.19) formados por átomos de oxigénio unidos por ligações de hidrogénio. Ocorrem duas ligações de hidrogénio entre átomos de oxigénio de moléculas de águas coordenadas e moléculas de águas em ponte (distâncias para O-H...O 1,89(2), 1,92(4) Å) e uma outra ligação de hidrogénio ocorre entre moléculas de água adjacentes (1,99(6) Å). Os anéis aromáticos, dos ligandos em ponte, de cadeias poliméricas unidimensionais adjacentes, estão praticamente paralelos formando um ângulo diedro de apenas 4°, adoptando um arranjo desconcertado (zona **B** na Figura 2.19) e encontram-se distanciados por apenas 3,879 Å. Este arranjo geométrico sugere que a estrutura cristalina seja também estabilizada por interações  $\pi$  envolvendo os anéis aromáticos.



**Figura 2.19** Representação do empacotamento cristalino do complexo **7** ao longo do eixo *c* das cadeias poliméricas unidimensionais,  $\{\text{Eu}(\text{picOH})_2(\mu\text{-Hpico})(\text{H}_2\text{O})\}_n$ .

### 2.3.3 Caracterização por espectroscopia vibracional e RMN

Os dados de espectroscopia vibracional, absorção no IV e difusão de Raman, para o ligando e os seus complexos de lantanídeos **6-11** apresentam-se na Tabela 2.8. Os espectros de IV e de Raman dos compostos **6-11** são semelhantes para os seis complexos e as atribuições são baseadas em dados existentes na literatura para complexos de metais do bloco *d* com HpicOH.<sup>46,47</sup> A banda de elongação  $\nu_{as}(\text{CO}_2)$  desvia-se para números de onda inferiores (até  $83\text{ cm}^{-1}$ ) nos complexos, enquanto que a banda de elongação  $\nu_s(\text{CO}_2)$  sofre desvios para números de onda superiores (até  $24\text{ cm}^{-1}$ ), relativamente ao ligando livre, indicando que a coordenação ao ião  $\text{Ln}^{3+}$  ocorre através do átomo de O do grupo carboxilato. As bandas de elongação acopladas  $\nu(\text{CN})$  e  $\nu(\text{CC})$ , a  $1608\text{ cm}^{-1}$  no ligando, desviam-se para  $1590\text{-}1594\text{ cm}^{-1}$  nos complexos **6-11**, estes desvios mostram que o átomo

**Tabela 2.8** Dados espectroscópicos do ácido 3-hidroxicicolínico e dos seus complexos **6-11**.

Composto	Espectroscopia vibracional <sup>a</sup> ( $\text{cm}^{-1}$ )				RMN de $^1\text{H}^d$ (d/ppm)		
	$\nu_{as}(\text{CO}_2)^b$	$\nu(\text{CN}),$ $\nu(\text{CC})$	$\nu_s(\text{CO}_2)^c$	$\nu(\text{CO})_h$	$\text{H}^4$	$\text{H}^5$	$\text{H}^6$
HpicOH	1702 F	1608 F <i>1612(6)</i>	1320 F <i>1323(4)</i>	1284 mF <i>1286(2)</i>	7,87	7,79	8,14
[Sm(picOH) <sub>2</sub> ( $\mu$ -HpicO)(H <sub>2</sub> O)]·4H <sub>2</sub> O <b>6</b>	1621 mF <i>1619(1)</i>	1592 mF <i>1594(2)</i>	1344 F	1263 F <i>1258(2)</i>	7,31	7,31	7,70
[Eu(picOH) <sub>2</sub> ( $\mu$ -HpicO)(H <sub>2</sub> O)]·3H <sub>2</sub> O <b>7</b>	1621 mF <i>1619(1)</i>	1590 mF <i>1596(1)</i>	1344 F <i>1322(1)</i>	1265 F <i>1259(2)</i>	10,0	7,5	11,3
[Gd(picOH) <sub>2</sub> ( $\mu$ -HpicO)(H <sub>2</sub> O)]·5H <sub>2</sub> O <b>8</b>	1625 mF <i>1626</i>	1592 mF <i>1591</i>	1343 F <i>1322</i>	1261 F <i>1261</i>	—	—	—
[Tb(picOH) <sub>2</sub> ( $\mu$ -HpicO)(H <sub>2</sub> O)]·3H <sub>2</sub> O <b>9</b>	1623 mF <i>1626(1)</i>	1592 mF <i>1598(2)</i>	1344 F <i>1322(1)</i>	1265 F <i>1259(2)</i>	47	36	57
[Er(picOH) <sub>2</sub> ( $\mu$ -HpicO)(H <sub>2</sub> O)]·3H <sub>2</sub> O <b>10</b>	1625 mF <i>1623(1)</i>	1594 mF <i>1597(1)</i>	1344 F <i>1325(1)</i>	1265 F <i>1259(2)</i>	10,8	6,3	13,0
[Tm(picOH) <sub>2</sub> ( $\mu$ -HpicO)(H <sub>2</sub> O)]·5H <sub>2</sub> O <b>11</b>	1625 mF <i>1625(3)</i>	1594 mF <i>1600(3)</i>	1344 F <i>1325(2)</i>	1265 F <i>1260(2)</i>	11,4	9,2	15,3

<sup>a</sup> Dados de Raman em itálico; <sup>b</sup>  $\nu(\text{C=O})$  e <sup>c</sup>  $\nu(\text{C—O})$  no HpicOH; mF-muito forte; F-forte; <sup>d</sup> em DMSO-*d*<sub>6</sub>.

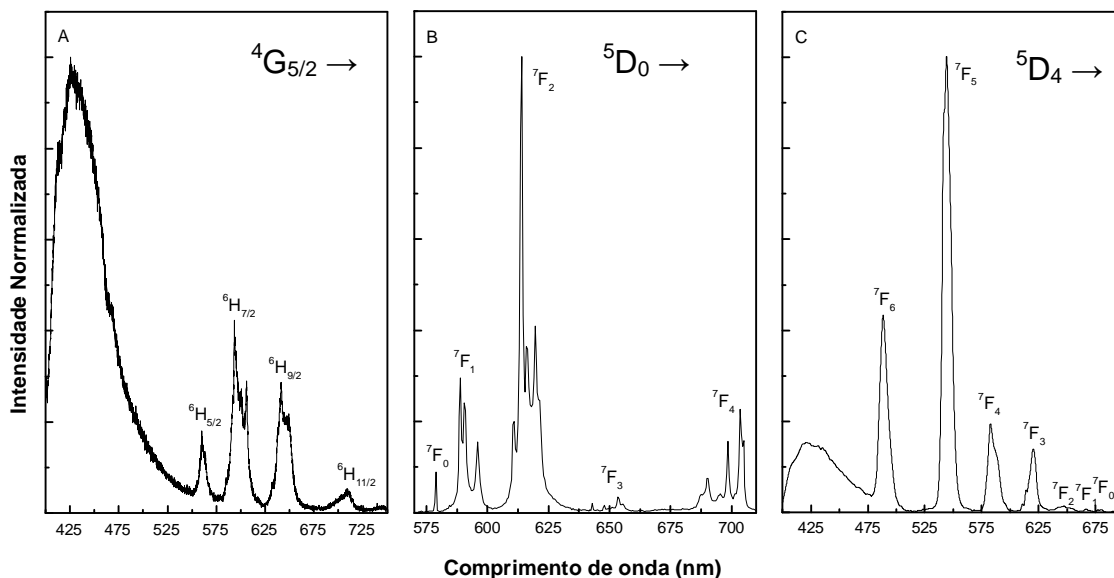
de N também está coordenado ao ião  $\text{Ln}^{3+}$ . A banda atribuída à elongação da ligação carbono-hidroxilo,  $\nu(\text{CO})_{\text{h}}$ , desvia-se até  $19\text{ cm}^{-1}$  para números de onda inferiores nos complexos, possivelmente, como resultado da coordenação em quelato-*OO* formado pelo ligando  $\text{HpicO}^-$  (encontram-se desvios semelhantes para complexos do ácido salicílico<sup>81</sup>) e das ligações de hidrogénio ao grupo carboxilato nos dois ligandos  $\text{picOH}^-$  coordenados em quelato-*NO*. Os desvios observados mostram que a coordenação ao catião lantanídeo por parte dos dois ligandos ( $\text{picOH}^-$ ) envolve o átomo de O do grupo carboxilato e o átomo de N, formando um quelato-*NO*, e estão de acordo com a formação de um quelato-*OO* por parte do terceiro ligando ( $\text{HpicO}^-$ ) que faz a ponte ao metal vizinho, conforme mostra a estrutura cristalina do complexo **7**. No espectro de IV dos complexos observa-se, ainda, uma banda de absorção muito forte na região  $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$  atribuída às elongações das ligações O–H do grupo hidroxilo do ligando  $\text{picOH}^-$  (máximo a  $3175\text{ cm}^{-1}$ ), das moléculas de água coordenadas (máximo a  $3260\text{ cm}^{-1}$ ) e das moléculas de água de cristalização (máximo a  $3380\text{ cm}^{-1}$ ).

Na Tabela 2.8 apresentam-se os desvios químicos dos prótons para o ácido 3-hidroxipicolínico e para os seus complexos **6-7** e **9-11** em DMSO- $d_6$ . Os dois dupletos ( $\text{H}^4$  e  $\text{H}^6$ ) e o multiplete ( $\text{H}^5$ ) observados no espectro do ligando livre transformam-se, para todos os complexos, em três sinais largos correspondentes aos prótons  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^5$  e  $\text{H}^6$ , que sofrem maiores desvios, relativamente ao ligando, no caso do complexo de Tb **9** devido ao seu paramagnetismo elevado.

### 2.3.4 Estudos de fotoluminescência

Os espectros de emissão dos complexos de Sm **6**, Eu **7** e Tb **9**, medidos a 300 K com excitação a 325 nm, são apresentados na Figura 2.20. As linhas estreitas, observadas nos espectros, são atribuídas às transições entre o primeiro estado excitado e o multiplete fundamental,  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2,7/2,9/2,11/2}$  ( $\text{Sm}^{3+}$ ),  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) e  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{6-0}$  ( $\text{Tb}^{3+}$ ). A banda larga, observada nos espectros de emissão dos complexos de Sm **6** e Tb **9**, é também observada no espectro de emissão do ligando (não apresentado) com excitação ao mesmo comprimento de onda (325 nm), pelo que é atribuída à emissão dos níveis do ligando. Nos complexos, o máximo de intensidade da referida banda larga (máximo a 418 nm no ligando) desvia-se para 426 (Sm) e 420 nm (Tb), indicando uma interacção efectiva entre o

ião  $\text{Ln}^{3+}$  e o 3-hidroxipicolinato. Na Figura 2.21 apresenta-se a fotografia de uma pastilha ( $\sim 6,2 \text{ cm}^2$ ) do complexo de Eu **7**, quando excitado com uma lâmpada de UV (368 nm), observando-se a emissão vermelha característica do  $\text{Eu}^{3+}$ .

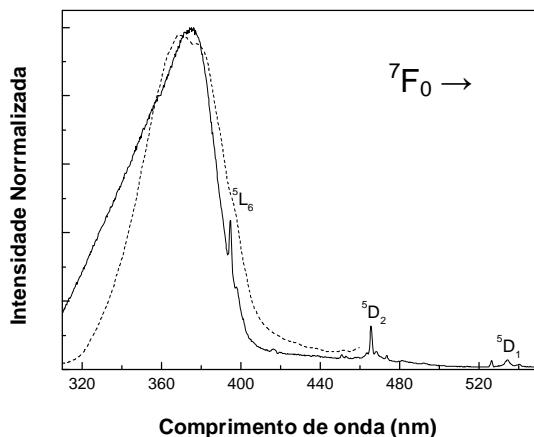


**Figura 2.20** Espectros de emissão, obtidos a 300 K e com excitação a 325 nm, dos complexos  $[\text{Ln}(\text{picOH})_2(\mu\text{-HpicO})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ : Ln = Sm (A), Ln = Eu (B) e Ln = Tb (C).



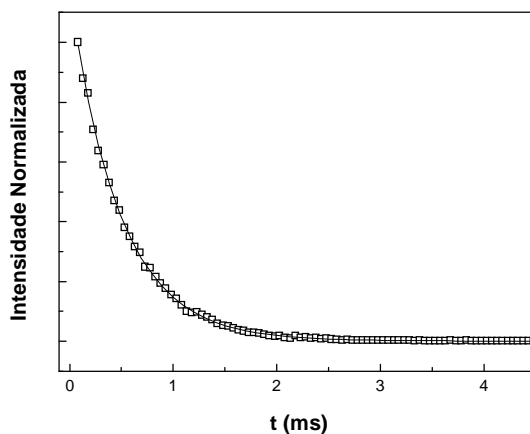
**Figura 2.21** Fotografia de uma pastilha do complexo de Eu **7**, sob radiação UV (368 nm).

O espectro de excitação do complexo de Eu **7** (Figura 2.22), obtido à temperatura ambiente, apresenta as transições  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ ,  $^5\text{D}_{2,1}$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) e uma banda larga, na gama 320-400 nm, associada aos níveis do ligando. De facto, o espectro de excitação do ligando (Figura 2.22) apresenta uma banda larga na mesma região espectral. O processo de transferência de energia ligando  $\rightarrow$  metal parece ser mais eficiente no complexo de Eu **7**, relativamente aos complexos de Sm **6** e de Tb **9**, pelo facto de não se observar a banda larga associada aos níveis do ligando no espectro de emissão e de ser observada no espectro de excitação.



**Figura 2.22** Espectros de excitação, medidos a 300 K, do ligando HpicoOH (---) e do complexo  $[\text{Eu}(\text{picOH})_2(\mu\text{-Hpico})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  **7** (—), monitorizados, respectivamente, a 420 e 614 nm.

A curva de decaimento do complexo de Eu **7**, medida a 300 K, monitorizada a 614 nm e com excitação a 395 nm, descreve uma curva exponencial simples (Figura 2.23) que ajustada à Equação 1.1 revela o tempo de vida de  $0,481 \pm 0,002$  ms.



**Figura 2.23** Curva de decaimento para o complexo  $[\text{Eu}(\text{picOH})_2(\mu\text{-Hpico})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  **7**, medida a 300 K, monitorizada a 614 nm e com excitação a 395 nm; a linha a cheio representa o ajuste à Equação 1.1.

O valor da eficiência quântica para a emissão do nível  $^5\text{D}_0$  do  $\text{Eu}^{3+}$  no complexo **7**, determinado através da Equação 1.2, é de 13,5 %, com valores correspondentes de  $k_{\text{rad}} \sim 0,281 \text{ ms}^{-1}$  e  $k_{\text{nrad}} \sim 1,785 \text{ ms}^{-1}$ . O número calculado (Equação 1.6) de moléculas de água coordenadas a cada  $\text{Eu}^{3+}$  é de  $1,7 \pm 0,1$ . Este valor é superior em 0,6-0,8 relativamente à única molécula de água coordenada a cada  $\text{Eu}^{3+}$ , tal como evidencia a estrutura cristalina determinada para o complexo **7**.

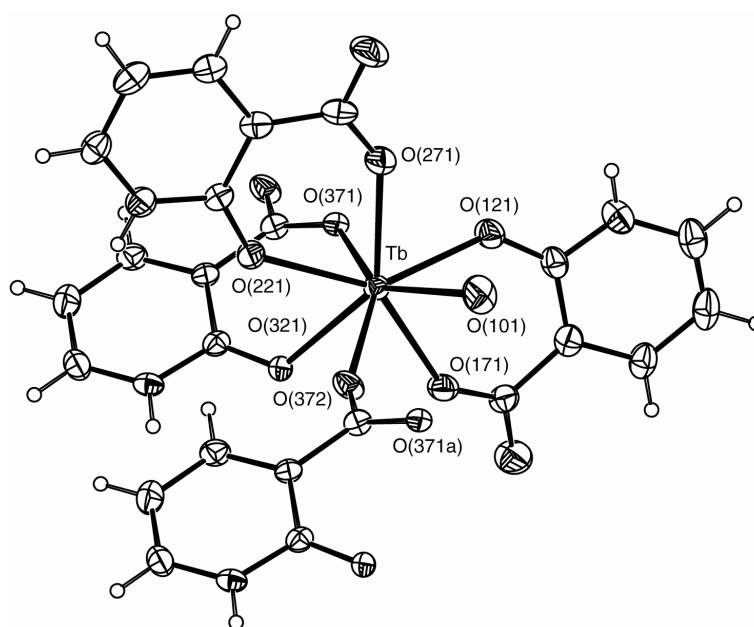
## 2.4 Complexos do ácido 2-hidroxinicotínico

### 2.4.1 Métodos de síntese

Foram obtidos novos complexos de lantanídeos com o ácido 2-hidroxinicotínico,  $[\text{Ln}(\text{HnicO})_2(\mu\text{-HnicO})(\text{H}_2\text{O})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}$  **12**,  $\text{Eu}$  **13**,  $\text{Gd}$  **14**,  $\text{Tb}$  **15**,  $\text{Er}$  **16**,  $\text{Tm}$  **17**), utilizando um método semelhante ao referido para a preparação dos complexos do ácido picolínico.<sup>23</sup> Os complexos **12-17** foram preparados por precipitação a partir de soluções aquosas contendo sal de lantanídeo, ácido 2-hidroxinicotínico e hidróxido de potássio. Obtiveram-se cristais adequados para difracção de raios-X de cristal único, dos complexos de  $\text{Eu}$  **13** e  $\text{Tb}$  **15**, que surgiram nas águas-mãe por evaporação lenta de solvente.

### 2.4.2 Estruturas cristalinas

A difracção de raios-X de cristal único mostra que as estruturas dos complexos de  $\text{Eu}$  **13** e  $\text{Tb}$  **15** são equivalentes pelo que se apresentam as figuras respeitantes apenas ao complexo de  $\text{Tb}(\text{III})$ . Na Figura 2.24 é apresentado o diagrama de ORTEP do complexo  $[\text{Tb}(\text{HnicO})_2(\mu\text{-HnicO})(\text{H}_2\text{O})]$  e na Tabela 2.9 encontram-se os comprimentos e ângulos das ligações na esfera de coordenação. As distâncias  $\text{Eu-O}$  são ligeiramente maiores do que as correspondentes  $\text{Tb-O}$  como consequência dos diferentes tamanhos destes iões. A unidade assimétrica é constituída pelo complexo  $[\text{Ln}(\text{HnicO})_3(\text{H}_2\text{O})]$  e por moléculas de água com factores de ocupação cristalográficos diferentes, duas no complexo de  $\text{Eu}$  (1,0 e 0,25) e três no complexo de  $\text{Tb}$  (1,0, 0,25 e 0,50), que foram atribuídas de acordo com o mapa de densidade electrónica para que os factores de temperatura fossem razoáveis para os átomos de oxigénio e para as moléculas de água. Todos os ligandos coordenam através de um átomo de  $\text{O}$  do grupo carboxilato e do átomo de  $\text{O}$  do grupo hidroxilo desprotonado formando um quelato- $\text{OO}$ , com as distâncias  $\text{Ln-O}_{\text{carboxilo}}$  dentro da gama 2,381(7)-2,439(6) ( $\text{Eu}$ ) e 2,328(8)-2,385(9) Å ( $\text{Tb}$ ), e  $\text{Ln-O}_{\text{hidroxilo}}$  dentro da gama 2,353(7)-2,397(6) ( $\text{Eu}$ ) e 2,328(8)-2,415(6) Å ( $\text{Tb}$ ). Uma molécula de água, com a distância  $\text{Ln-O}_{\text{água}}$  de 2,514(8) ( $\text{Eu}$ ) e 2,480(9) Å ( $\text{Tb}$ ), e um átomo de  $\text{O}$  de um grupo carboxilato pertencente a um ligando que faz ponte com um  $\text{Ln}$  vizinho, com a distância  $\text{Ln-O}$  de 2,388(6) ( $\text{Eu}$ ) e 2,358(8) Å ( $\text{Tb}$ ), completam a esfera de coordenação do metal em cada complexo. Assim,



**Figura 2.24** Diagrama de ORTEP do complexo  $[\text{Tb}(\text{HnicO})_2(\mu\text{-HnicO})(\text{H}_2\text{O})]$ , os átomos estão representados com elipsóides térmicos com probabilidade de 30 %.

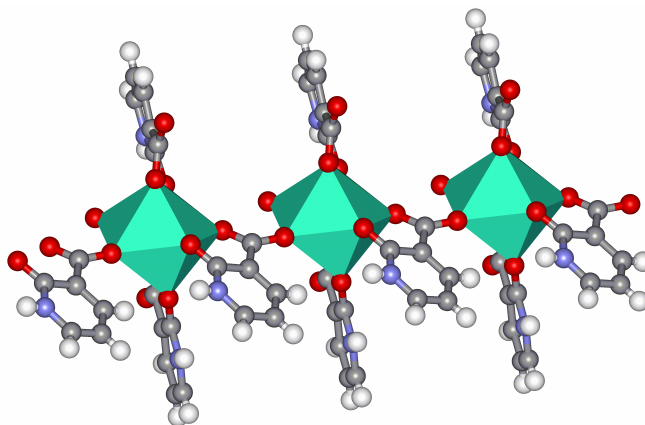
**Tabela 2.9** Comprimentos (Å) e ângulos ( $^\circ$ ) das ligações na esfera de coordenação dos complexos **13** e **15**.

	Ln=Eu(III) <b>13</b>	Ln=Tb(III) <b>15</b>
Ln-O(121)	2,353(7)	2,328(8)
Ln-O(271)	2,381(7)	2,343(8)
Ln-O(372) <sup>a</sup>	2,388(6)	2,358(8)
Ln-O(321)	2,441(5)	2,415(6)
Ln-O(171)	2,353(7)	2,326(8)
Ln-O(221)	2,397(6)	2,362(8)
Ln-O(371)	2,439(6)	2,385(9)
Ln-O(101) <sup>a</sup>	2,514(8)	2,480(9)
C(32)-O(321)-Ln	122,5(5)	123,6(5)
C(37)-O(372)-Ln <sup>b</sup>	155,5(5)	155,5(7)
C(37)-O(371)-Ln	135,9(5)	134,7(6)

Simetria usada para gerar átomos equivalentes: <sup>a</sup>  $x-1, y, z$ ; <sup>b</sup>  $x+1, y, z$

cada lantanídeo está rodeado por oito átomos de O (número de coordenação 8) num ambiente de coordenação que pode ser descrito como um dodecaedro com distorção

trigonal.<sup>75</sup> Foram encontradas 76 (Eu) e 24 (Tb) estruturas na CCDB contendo os poliedros de coordenação  $\text{LnO}_8$ , com as distâncias Ln-O dentro da gama 2,15-2,80 (Eu) e 2,15-2,57 Å (Tb).<sup>76</sup> Os ligandos em ponte coordenam de modo tridentado e formam uma cadeia polimérica unidimensional (Figura 2.25) separando os centros metálicos de 6,575(9) (Eu) e 6,510(10) Å (Tb). O grupo carboxilato do ligando em ponte faz um ângulo de 26,9(5) (Eu) e 25,8(3)° (Tb) relativamente ao anel aromático, imposto estereoquimicamente pelo modo de coordenação em quelato-*OO* adoptado, enquanto que nos outros dois ligandos fazem ângulos de apenas 7,8(2) e 18,9(6) (Eu) e 5,6(2) e 18,3(5)° (Tb).



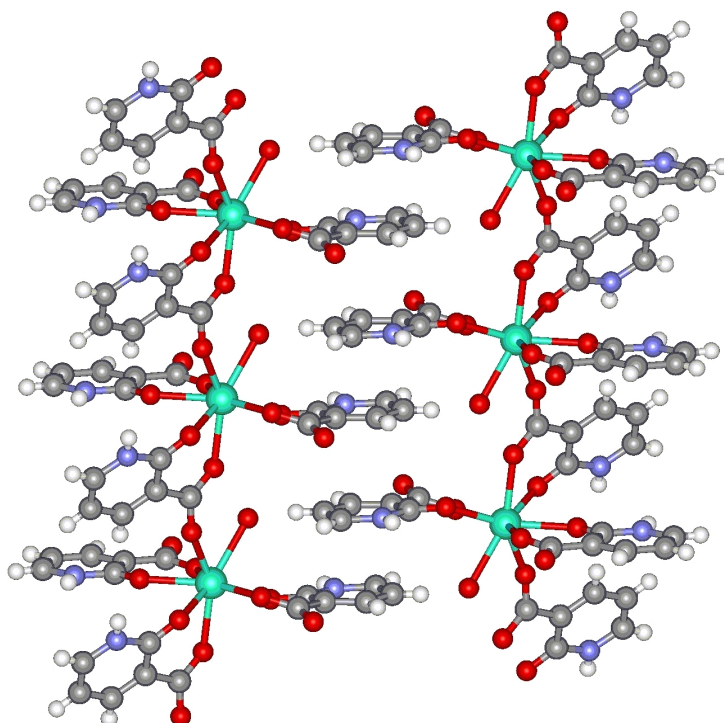
**Figura 2.25** Representação em poliedros da cadeia polimérica  $\{\text{Tb}(\text{HnicO})_2(\mu\text{-HnicO})(\text{H}_2\text{O})\}_n$ .

O balanço de cargas da fórmula molecular de ambos os complexos requer que todos os ligandos estejam monodesprotonados. Os prótons foram inseridos em posições geométricas ligados aos átomos de azoto uma vez que não foi possível localizá-los a partir dos últimos mapas de diferenças de Fourier. Nas estruturas cristalinas resolvidas com o ligando  $\text{HnicO}^-$ ,  $[\text{MCl}(\text{HnicO})(\text{PPh}_3)_2]$  ( $\text{M} = \text{Pd}(\text{II})$  ou  $\text{Pt}(\text{II})$ ),<sup>63</sup> em que a coordenação é monodentada-*N*, o próton requerido pelo balanço de cargas encontra-se no átomo de O do grupo carboxilo.<sup>74</sup>

As distâncias intermoleculares encontradas nos complexos, envolvendo os átomos de O das moléculas de água e os átomos de O e de N dos ligandos  $\text{HnicO}^-$ , sugerem que as cadeias poliméricas, na estrutura cristalina, estejam unidas numa rede tridimensional através de um extenso e complexo sistema de interações de ligações de hidrogénio. Contudo, o empacotamento cristalino destes complexos resulta basicamente de cadeias poliméricas unidimensionais ligadas por pontes de hidrogénio entre um átomo de hidrogénio N-H de um ligando  $\text{HnicO}^-$  e um átomo de O do grupo carboxilato de um



ligando  $\text{HnicO}^-$  da cadeia vizinha  $\text{N}(31)\text{-H}(31)\cdots\text{O}(321)[2-x,2-y,2-z]$  com distâncias  $\text{N}(31)\text{-H}(31)\cdots\text{O}(321)$  de 2,07 Å em ambos os complexos e ângulos  $\text{N}(31)\text{-H}(31)\cdots\text{O}(321)$  de 156 (Eu) e 153° (Tb). Estas cadeias estão dispostas em escada fazendo com que os anéis piridínicos adjacentes distem entre si *ca.* 3,30 (Eu) e 3,20 Å (Tb), adotando uma posição praticamente paralela, sugerindo que a estrutura cristalina é estabilizada por interações  $\pi$  (Figura 2.26).



**Figura 2.26** Representação do empacotamento cristalino do composto  $[\text{Tb}(\text{HnicO})_2(\mu\text{-HnicO})(\text{H}_2\text{O})]$ , mostrando a disposição de duas cadeias poliméricas.

### 2.4.3 Caracterização por espectroscopia vibracional e RMN

Os dados de espectroscopia vibracional, para as bandas mais sensíveis à coordenação, do ácido 2-hidroxinicotínico e dos seus complexos de lantanídeos **12-17** são apresentados na Tabela 2.10. As atribuições das bandas são baseadas em dados da literatura para complexos de  $\text{H}_2\text{nicO}$  com metais do bloco *d*.<sup>63</sup> Os espectros vibracionais são semelhantes para os seis complexos de  $\text{HnicO}^-$  o que sugere que os compostos são isoestruturais, tal como evidenciado pelas estruturas cristalinas dos complexos de Eu **13** e de Tb **15**. O espectro de absorção no IV de  $\text{H}_2\text{nicO}$  mostra uma banda fraca atribuída à

alongação N–H a  $3229\text{ cm}^{-1}$  devido ao azoto protonado;<sup>63,82-85</sup> para além das bandas de deformação no plano e fora do plano, respectivamente,  $\delta(\text{NH})$  a  $1606\text{ cm}^{-1}$  e  $\gamma(\text{NH})$  a  $539\text{ cm}^{-1}$ , observadas também no espectro de difusão de Raman. A presença da banda a  $3229\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{N-H})$ , e de uma banda forte a  $1741\text{ cm}^{-1}$ , nos espectros de absorção no IV e difusão de Raman, atribuída à alongação  $\text{C}^2=\text{O}$ , estão de acordo com a forma cetónica preferencial no estado sólido para o ácido 2-hidroxicotínico. A banda de alongação da forma cetónica do ligando,  $\nu(\text{C}^2=\text{O})$ , não é observada nos espectros vibracionais dos complexos, de acordo com a coordenação deste átomo de oxigénio aos catiões lantanídeo. Nos complexos, a banda de alongação  $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ , observada apenas no espectro de absorção no IV, desvia-se  $10\text{ cm}^{-1}$  para números de onda superiores, enquanto que a banda de alongação  $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$ , observada nos espectros de absorção no IV e de difusão de Raman, desvia-se  $30\text{ cm}^{-1}$  para números de onda inferiores relativamente ao ligando, mostrando que a coordenação aos iões lantanídeo também envolve o átomo de oxigénio do grupo carboxilato. Observam-se ainda as bandas de deformação no plano,  $\delta(\text{NH})$ , e fora do plano,

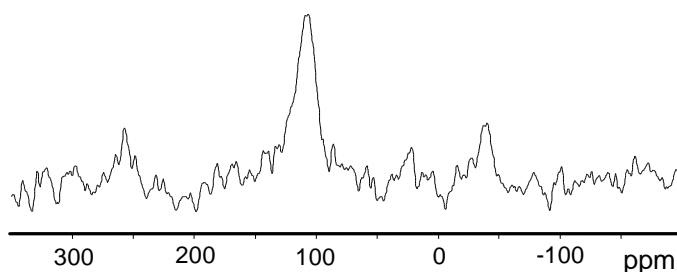
**Tabela 2.10** Dados de espectroscopia vibracional do ácido 2-hidroxicotínico e dos seus complexos **12-17**.

Composto	Espectroscopia vibracional <sup>a</sup> ( $\text{cm}^{-1}$ )		
	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)^b$	$\nu(\text{CN}), \nu(\text{CC})$	$\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)^c$
$\text{H}_2\text{nicO}$	1629 mF <i>1628(1)</i>	1550 mF <i>1554(10)</i>	1413 mF <i>1422(1)</i>
$[\text{Sm}(\text{HnicO})_2(\mu\text{-HnicO})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ <b>12</b>	1637 mF	1552 mF <i>1553(8)</i>	1386 F <i>1372(2)</i>
$[\text{Eu}(\text{HnicO})_2(\mu\text{-HnicO})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$ <b>13</b>	1639 mF	1550 mF <i>1553(10)</i>	1387 F <i>1384(2)</i>
$[\text{Gd}(\text{HnicO})_2(\mu\text{-HnicO})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ <b>14</b>	1639 mF	1550 mF <i>1553(10)</i>	1386 f <i>1371(4)</i>
$[\text{Tb}(\text{HnicO})_2(\mu\text{-HnicO})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 1,75\text{H}_2\text{O}$ <b>15</b>	1639 mF	1552 mF <i>1553(10)</i>	1388 F <i>1384(2)</i>
$[\text{Er}(\text{HnicO})_2(\mu\text{-HnicO})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ <b>16</b>	1639 mF	1552 mF <i>1554(10)</i>	1383 F <i>1371(3)</i>
$[\text{Tm}(\text{HnicO})_2(\mu\text{-HnicO})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <b>17</b>	1639 mF	1549 F <i>1552(10)</i>	1381 F <i>1376(3)</i>

<sup>a</sup> Dados de Raman em itálico; <sup>b</sup>  $\nu(\text{C}=\text{O})$  e <sup>c</sup>  $\nu(\text{C}-\text{O})$  no  $\text{H}_2\text{nicO}$ ; mF-muito forte; F-forte; f-fraca.

$\gamma(\text{NH})$ , respectivamente, a cerca de 1600 e 538  $\text{cm}^{-1}$ , sugerindo que o átomo de N também se encontra protonado nos complexos. A banda de elongação  $\nu(\text{N-H})$  está encoberta pela banda larga e forte  $\nu(\text{O-H})$  centrada a 3411  $\text{cm}^{-1}$  das moléculas de água. Os dados espectroscópicos mostram que o ligando  $\text{HnicO}^-$  coordena em quelato- $\text{OO}$  e que o átomo de N se encontra protonado, tal como é exigido pelo balanço de cargas da fórmula molecular.

O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  MAS (rotação segundo o ângulo mágico) do complexo de Eu **13** no estado sólido, apresentado na Figura 2.27, mostra um sinal muito largo na gama 100-130 ppm (pico a cerca de 108 ppm), enquanto que os sinais observados no espectro de  $^{13}\text{C}$  MAS do ligando (não apresentado) situam-se na gama 110-165 ppm. O sinal muito largo apresentado no espectro do complexo de Eu é claramente devido à interação dos núcleos de  $^{13}\text{C}$  com os iões  $\text{Eu}^{3+}$  paramagnéticos, evidenciando a proximidade espacial dos ligandos ao metal de lantanídeo.

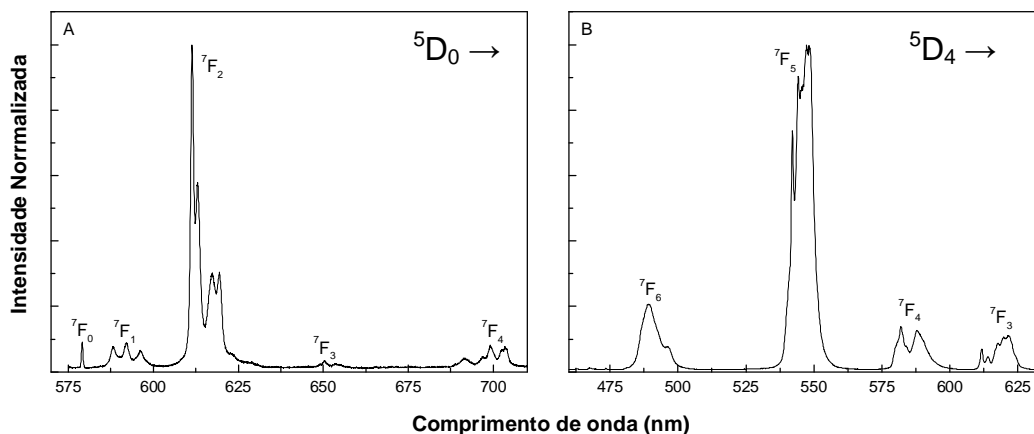


**Figura 2.27** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  MAS de  $[\text{Eu}(\text{HnicO})_2(\mu\text{-HnicO})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$  **13**.

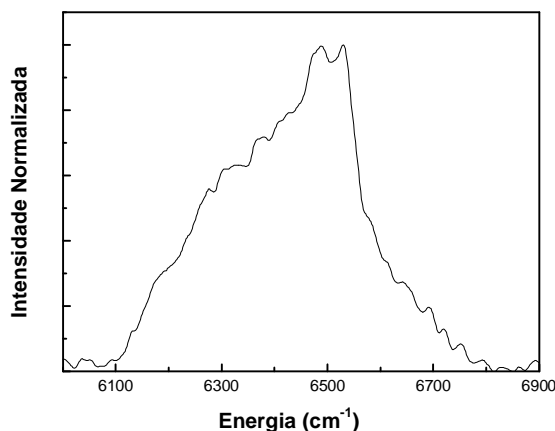
#### 2.4.4 Estudos de fotoluminescência

Investigou-se a fotoluminescência dos complexos de Sm **12**, Eu **13**, Tb **15** e Er **16** à temperatura de 300 K. Detectou-se emissão pouco eficiente para o complexo de Sm **12**, cujo espectro (não apresentado), obtido com excitação a 420 ou 465 nm, apresenta linhas estreitas características do  $\text{Sm}^{3+}$  atribuídas às transições  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2,9/2}$ . Na Figura 2.28 apresentam-se os espectros de emissão dos complexos de Eu **13** e Tb **15**, obtidos a 300 K com excitação a 395 (Eu) e 344 nm (Tb). Estes espectros são compostos unicamente por linhas estreitas atribuídas às transições entre o primeiro estado excitado e o multipletto fundamental,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) e  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{6-3}$  ( $\text{Tb}^{3+}$ ). O espectro de emissão do complexo de Er **16**, apresentado na Figura 2.29, foi obtido com excitação a 514,5 nm e mostra a

emissão típica do  $\text{Er}^{3+}$  na região do IV. Neste espectro observam-se as transições intra- $4f^{11}$ , entre os níveis  $^4\text{I}_{13/2}$  e  $^4\text{I}_{15/2}$ , com o máximo de intensidade em torno de  $6500\text{ cm}^{-1}$  ( $1540\text{ nm}$ ).



**Figura 2.28** Espectros de emissão, medidos a 300 K, dos complexos  $[\text{Ln}(\text{HnicO})_2(\mu\text{-HnicO})(\text{H}_2\text{O})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ :  
 $\text{Ln} = \text{Eu}$  (A) e  $\text{Ln} = \text{Tb}$  (B), com excitação, respectivamente, a 395 e 344 nm.

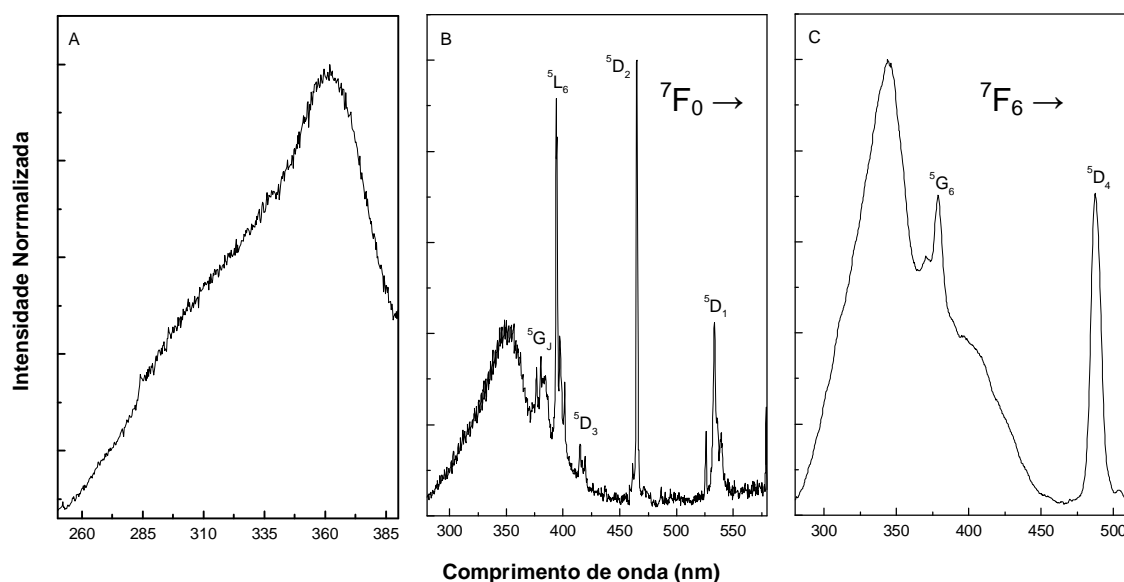


**Figura 2.29** Espectro de emissão no IV do complexo  $[\text{Er}(\text{HnicO})_2(\mu\text{-HnicO})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  **16**, medido a 300 K e com excitação a 514,5 nm.

Os espectros de excitação dos complexos de **Eu 13** e **Tb 15**, obtidos a 300 K e monitorizados, respectivamente, a 611,5 e 544,0 nm, são apresentados na Figura 2.30 B e C. Estes espectros são constituídos por uma série de linhas estreitas correspondentes às transições intra- $4f^6$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ),  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_J$ ,  $^5\text{L}_6$ ,  $^5\text{D}_{3-1}$ , e intra- $4f^8$  ( $\text{Tb}^{3+}$ ),  $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{G}_6$ ,  $^5\text{D}_4$  sobrepostas a uma banda larga. Esta banda larga, observada nos espectros de excitação dos complexos de **Eu 13** e **Tb 15**, com o máximo de intensidade a 350 (Eu) e 344 nm (Tb), é

atribuída aos níveis do ligando uma vez que é também observada no espectro de excitação do ligando (Figura 2.30 A), obtido a 300 K e monitorizado a 420 nm, com o máximo de intensidade a 360 nm. Nos complexos, os níveis de energia do ligando sofrem um desvio para o azul ( $\sim 794 \text{ cm}^{-1}$ , Eu;  $\sim 1292 \text{ cm}^{-1}$ , Tb), relativamente ao ligando, indicando a existência de uma interacção efectiva entre os iões lantanídeo e o ligando. No complexo de Eu **13** observa-se uma maior intensidade das transições do centro metálico relativamente à banda larga do ligando indicando que a excitação directa do  $\text{Eu}^{3+}$  é comparável ao processo de excitação via níveis de energia dos ligandos. Enquanto que no complexo de Tb **15** observa-se precisamente o contrário.

O facto de não se detectar a emissão dos níveis do ligando nos espectros de emissão e de serem detectados nos espectros de excitação dos complexos de Eu e Tb sugere que os processos de transferência de energia ligando  $\rightarrow$  metal nos complexos são eficientes ou que a desactivação dos níveis dos ligandos é essencialmente não radiativa.



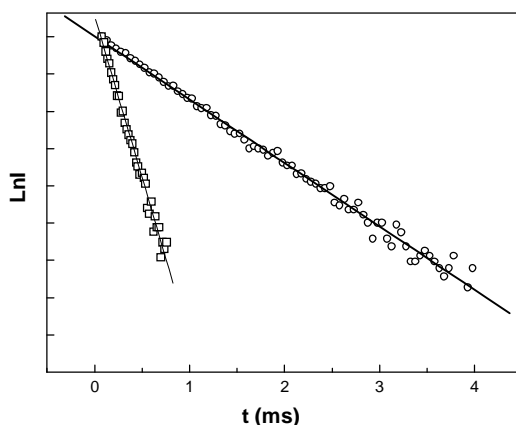
**Figura 2.30** Espectros de excitação do ligando H<sub>2</sub>nicO (A) e dos complexos

[Ln(HnicO)<sub>2</sub>(μ-HnicO)(H<sub>2</sub>O)]·nH<sub>2</sub>O, Ln = Eu (B) e Ln = Tb (C), medidos a 300 K e monitorizados, respectivamente, a 420, 611,5 e 544 nm.

Na Figura 2.31 apresentam-se as curvas de decaimento dos complexos **13** e **15** obtidas a 300 K, monitorizadas a 611,5 (Eu) e 544 nm (Tb) e com excitação a 395 (Eu) e 344 nm (Tb). Estas curvas são descritas por curvas exponenciais simples, indicando um

local de coordenação único e homogêneo para os iões metálicos, que ajustadas à Equação 1.1 revelam os tempos de vida de  $0,592 \pm 0,007$  (Eu<sup>3+</sup>) e  $0,113 \pm 0,002$  ms (Tb<sup>3+</sup>).

Determinou-se o valor da eficiência quântica da emissão do nível <sup>5</sup>D<sub>0</sub> do Eu<sup>3+</sup> (Equação 1.2) no complexo **13**,  $q \sim 29,2$  %, com valores correspondentes de  $k_{rad} \sim 0,494$  e  $k_{nrad} \sim 1,195$  ms<sup>-1</sup>. O número de moléculas de água coordenadas a cada Eu<sup>3+</sup> calculado (Equação 1.6) é de  $1,0 \pm 0,1$ , o que está de acordo com os resultados de cristalografia (1 molécula de água).



**Figura 2.31** Curvas de decaimento para os complexos  $[\text{Ln}(\text{HnicO})_2(\mu\text{-HnicO})(\text{H}_2\text{O})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , Ln = Eu (○-○-) e Ln = Tb (□-□-), medidas a 300 K, com excitação a 395 (Eu) e 344 nm (Tb) e monitorizadas a 611,5 (Eu) e 544 nm (Tb); as linhas a cheio representam o ajuste à Equação 1.1.

### *Estudo comparativo entre os mecanismos de transferência de energia HpicOH ® Ln<sup>3+</sup> e H<sub>2</sub>nicO ® Ln<sup>3+</sup>*

O processo de transferência de energia ligando → metal parece ser mais eficiente no complexo Eu-HpicOH ([Eu(picOH)<sub>2</sub>(μ-HpicO)(H<sub>2</sub>O)]·3H<sub>2</sub>O **7**), relativamente ao complexo Eu-H<sub>2</sub>nicO ([Eu(HnicO)<sub>2</sub>(μ-HnicO)(H<sub>2</sub>O)]·1,25H<sub>2</sub>O **13**), tal como mostram os espectros de excitação de cada complexo (Figura 2.22, **7**; Figura 2.30 B, **13**). Esta afirmação é suportada pelo facto da intensidade integrada da banda larga ser superior à das linhas f-f, no complexo Eu-HpicOH (Figura 2.22), indicando que o processo de excitação via níveis de energia dos ligandos é claramente muito mais importante do que a excitação directa do metal neste complexo. No entanto, no complexo Eu-H<sub>2</sub>nicO os valores da eficiência quântica da emissão do nível <sup>5</sup>D<sub>0</sub> do Eu<sup>3+</sup> e da probabilidade de transição

radiativa são superiores ( $q \sim 29,2 \%$ ,  $k_{rad} \sim 0,494 \text{ ms}^{-1}$ ), e a probabilidade de transição não radiativa é inferior ( $k_{nr} \sim 1,195 \text{ ms}^{-1}$ ), comparativamente aos valores encontrados para o complexo Eu-HpicOH ( $q \sim 13,5 \%$ ,  $k_{rad} \sim 0,281 \text{ ms}^{-1}$ ,  $k_{nr} \sim 1,785 \text{ ms}^{-1}$ ).

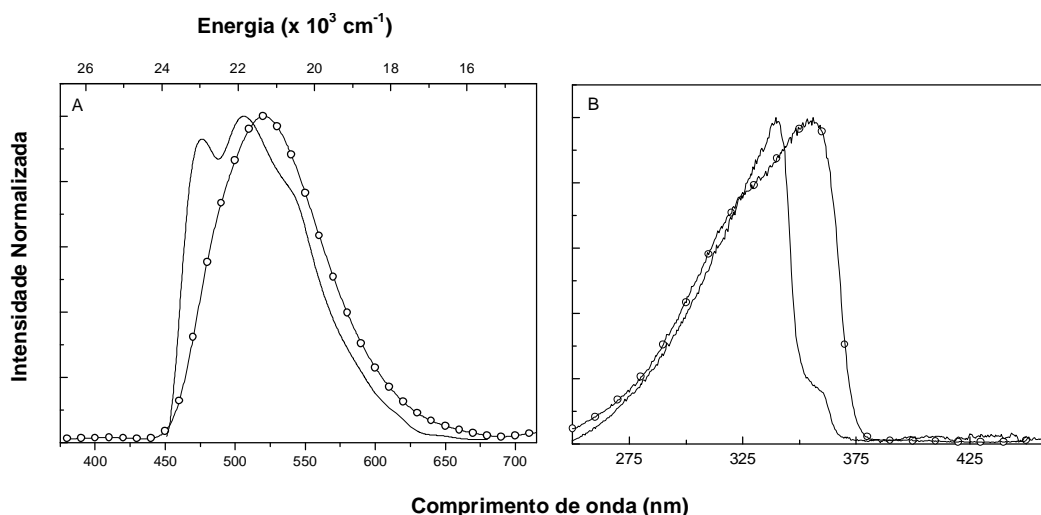
Investigou-se, mais detalhadamente, o facto da transferência de energia ligando  $\rightarrow$  metal ser mais eficiente no complexo Tb-H<sub>2</sub>nicO, relativamente ao complexo Tb-HpicOH; e da maior eficiência quântica da emissão do nível <sup>5</sup>D<sub>0</sub> do Eu<sup>3+</sup> encontrada no complexo Eu-H<sub>2</sub>nicO, apesar da transferência de energia ligando  $\rightarrow$  metal ser menos eficiente, relativamente ao complexo Eu-HpicOH.

O facto de haver um desvio para o azul da banda larga, atribuída ao ligando, nos espectros de excitação dos complexos Eu-H<sub>2</sub>nicO (350 nm, 28571 cm<sup>-1</sup>) e Tb-H<sub>2</sub>nicO (344 nm, 29070 cm<sup>-1</sup>), relativamente ao ligando H<sub>2</sub>nicO (360 nm, 27778 cm<sup>-1</sup>), sugere a existência de uma interacção efectiva entre o metal e o ligando. Enquanto que a banda larga observada nos espectros de excitação, atribuída ao ligando, tem a mesma energia (26660 cm<sup>-1</sup>, 375 nm) nos complexos Eu-HpicOH e Tb-HpicOH e no ligando livre.

Os níveis de energia dos ligandos nestes complexos podem ser estimados por análise da fotoluminescência dos respectivos complexos de Gd, porque os níveis excitados deste lantanídeo têm energias muito superiores aos estados singuleto (S) e tripleto (T) típicos do ligando, impedindo qualquer processo de transferência de energia ligando  $\rightarrow$  metal. Desta forma, o espectro de emissão dos complexos de Gd contém apenas transições produzidas pelos estados excitados dos níveis do ligando.

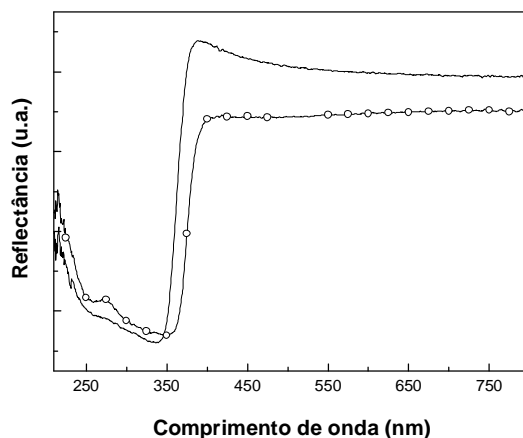
Na Figura 2.32 A apresentam-se os espectros de emissão dos complexos Gd-H<sub>2</sub>nicO e Gd-HpicOH obtidos a 10 K, com excitação a 340 e 355 nm e monitorizados a 479 e 520 nm, respectivamente. No espectro de emissão do complexo Gd-H<sub>2</sub>nicO observam-se dois picos centrados a 475 nm (21053 cm<sup>-1</sup>) e 507 nm (19724 cm<sup>-1</sup>), atribuídos a uma estrutura vibracional fina de um estado T simples. Uma outra hipótese é associar estes picos a três estados T de menor energia de cada um dos três ligandos H<sub>2</sub>nicO. A primeira hipótese é suportada pelo facto de a separação destes dois picos (1329 cm<sup>-1</sup>) corresponder aproximadamente a uma progressão típica de emissão  $n\pi^*$  de moléculas aromáticas.<sup>86,87</sup> No espectro de emissão do complexo Gd-HpicOH, o único pico observado (519 nm, 19268 cm<sup>-1</sup>) está desviado para o vermelho, relativamente ao complexo Gd-H<sub>2</sub>nicO, contudo, a forma da curva de emissão é claramente associada a mais do que uma curva Gaussiana de acordo com uma estrutura vibracional fina. Na Figura

2.32 B apresentam-se os espectros de excitação dos complexos de Gd monitorizados em torno do pico mais intenso da emissão, 479 (Gd-H<sub>2</sub>nicO) e 520 nm (Gd-HpicOH), onde se observa uma banda larga centrada, respectivamente, a 340 nm (29412 cm<sup>-1</sup>) e 355 nm (28169 cm<sup>-1</sup>).



**Figura 2.32** Espectros dos complexos Gd-H<sub>2</sub>nicO **14** (—) e Gd-HpicOH **8** (-○-), medidos a 10 K: (A) de emissão, com excitação a 340 (**14**) e 355 (**8**) nm; e (B) de excitação, monitorizados a 479 (**14**) e 520 (**8**) nm.

As energias correspondentes aos estados S e T para cada ligando resultaram da análise aos espectros de emissão, de excitação e de reflectância difusa dos complexos de Gd. A energia associada ao estado T pode ser estimada a partir do pico de menor comprimento de onda no espectro de emissão, enquanto que a energia associada ao estado S foi obtida a partir do mínimo no espectro da reflectância difusa (Figura 2.33), medidos a

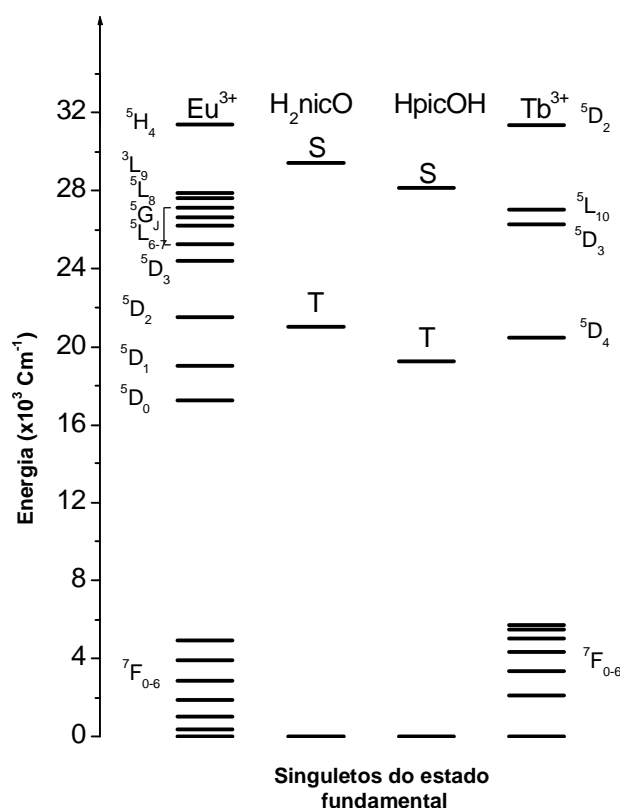


**Figura 2.33** Espectros de reflectância difusa dos complexos Gd-H<sub>2</sub>nicO **14** (—) e Gd-HpicOH **8** (-○-).



300 K, assumindo que corresponde à transição  $0 (S_0) \rightarrow 0 (S_1)$ , podendo também ser determinada a partir dos espectros de excitação dos complexos de Gd.

Assim, foram determinadas as posições energéticas dos estados S e T para cada um dos ligandos  $H_2nicO$  e  $HpicOH$ , que são apresentados na Figura 2.34 juntamente com os níveis intra- $4f^n$  dos cátions  $Eu^{3+}$  e  $Tb^{3+}$ .



**Figura 2.34** Representação esquemática do diagrama dos níveis de energia para os cátions  $Eu^{3+}$  e  $Tb^{3+}$  e dos níveis de energia S e T dos ligandos nos complexos  $[Ln(HnicO)_2(\mu-HnicO)(H_2O)] \cdot nH_2O$  e  $[Ln(picOH)_2(\mu-HpicO)(H_2O)] \cdot 3H_2O$  ( $Ln = Eu, Tb$ ).

As energias dos estados S e T do ligando  $HpicOH$  estão desviadas para o vermelho relativamente ao ligando  $H_2nicO$ . Existe uma ressonância maior entre o estado S de  $HpicOH$  e os níveis  $^5L_{10}$  e  $^5D_3$  do  $Tb^{3+}$ , que pode contribuir para uma maior transferência de energia para o metal, mas também aumenta a probabilidade de retrotransferência de energia dos níveis do  $Tb^{3+}$ . Além disso, a energia do estado T de  $HpicOH$  fica a baixo do estado emissor do  $Tb^{3+}$  ( $^5D_4$ ), o que não favorece os mecanismos de transferência de energia para o metal, aumentando a probabilidade de ocorrer emissão radiativa a partir do nível T do ligando. No complexo  $Tb-H_2nicO$ , o estado T está praticamente ressonante com

o nível  $^5D_4$ , tornando a transferência de energia a partir do estado T do ligando eficiente e reduzindo a emissão dos ligandos. Ambos os ligandos promovem a transferência de energia para os níveis emissores do  $Eu^{3+}$ . A maior sobreposição ocorre entre os estados T dos ligandos e o nível  $^5D_1$  do  $Eu^{3+}$ . Encontra-se referido na literatura que os processos de transferência de energia mais eficientes ocorrem entre os estados T do ligando e o nível  $^5D_1$  do  $Eu^{3+}$ .<sup>88</sup> No caso do complexo Eu-HpicOH há uma maior ressonância do estado T com o nível  $^5D_1$ , comparando com o complexo Eu-H<sub>2</sub>nicO, o que deveria traduzir-se numa transferência de energia ligando  $\rightarrow$  metal mais eficiente, de acordo com a conclusão retirada a partir do espectro de excitação. A maior eficiência quântica obtida para o complexo Eu-H<sub>2</sub>nicO pode ser devida à menor sobreposição entre o estado T do ligando e o nível  $^5D_0$  do  $Eu^{3+}$ , uma vez que a maior sobreposição, como acontece no complexo Eu-HpicOH, aumenta a probabilidade de retrotransferência ( $^5D_0 \rightarrow T$ ), contribuindo para a diminuição da eficiência quântica. Este fenómeno é, ainda, favorecido por moléculas de água coordenadas ao metal. Embora exista uma molécula de água coordenada ao  $Eu^{3+}$  em ambos os complexos, esta encontra-se mais afastada do centro emissor no complexo Eu-H<sub>2</sub>nicO (2,514 Å) do que no complexo Eu-HpicOH (2,389 Å).

## 2.5 Complexos do ácido 2-aminonicotínico

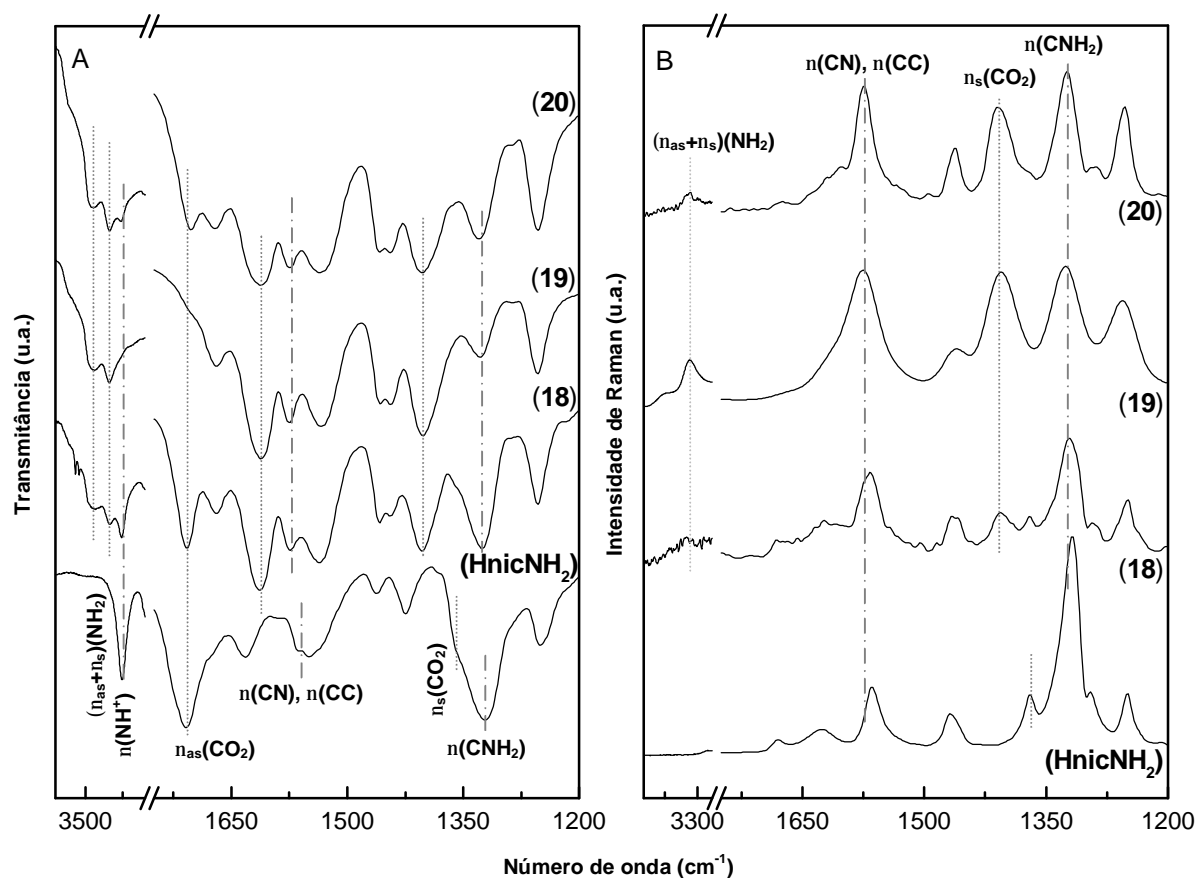
### 2.5.1 Métodos de síntese

Sintetizaram-se os complexos de lantanídeos com o ácido 2-aminonicotínico (Sm **18**, Eu **19**, Tb **20**) com as fórmulas  $[Ln(nicNH_2)_3] \cdot 0,5HnicNH_2 \cdot nH_2O$  ( $Ln = Sm, Tb$ ) e  $[Eu(nicNH_2)_3] \cdot 8H_2O$ , de forma análoga à referida para a preparação dos complexos do ácido picolínico.<sup>23</sup>

Os complexos foram obtidos por precipitação a partir de soluções aquosas contendo sal de lantanídeo, ácido 2-aminonicotínico e hidróxido de potássio. Neste caso, não foi possível obter qualquer cristal adequado para difracção de raios-X de cristal único. Os compostos **18-20** foram caracterizados com base nas técnicas de espectroscopia vibracional, de RMN e de fotoluminescência, e na análise elementar.

## 2.5.2 Caracterização por espectroscopia vibracional

São apresentados os espectros de absorção no IV (Figura 2.35 A) e de difusão de Raman (Figura 2.35 B) do ácido 2-aminonicotínico e dos seus complexos **18-20**. Na Tabela 2.11, encontram-se as atribuições das bandas correspondentes às vibrações mais relevantes envolvendo os átomos dadores, baseadas em estudos comparativos com os espectros de absorção no IV do ácido nicotínico, da 2-aminopiridina e de outros ligandos estudados neste trabalho, os ácidos 2-hidroxinicotínico (secção 2.4.3) e antranílico (secção 3.3.2). Os espectros de absorção no IV dos complexos de Sm **18** e Tb **20**, semelhantes entre si, diferem dos espectros de absorção no IV do complexo de Eu **19** e do ligando livre (HnicNH<sub>2</sub>).



**Figura 2.35** Espectros de absorção no IV (A) e de difusão de Raman (B): do ácido 2-aminonicotínico e dos seus complexos **18-20**.

O espectro de absorção no IV do ácido 2-aminonicotínico apresenta uma banda estreita a  $3255\text{ cm}^{-1}$  atribuída à elongação do átomo de azoto heterocíclico protonado,  $\nu(\text{NH}^+)$ , à semelhança do que acontece no caso do ácido 2-hidroxinicotínico. Contudo não se observam as duas bandas devidas às elongações anti-simétrica e simétrica do grupo  $\text{NH}_2$ , presentes na 2-aminopiridina a  $3447$  e  $3307\text{ cm}^{-1}$ . Estas duas bandas,  $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$  e  $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ , observam-se em todos os complexos a  $3440\text{-}3448$  e  $3338\text{-}3340\text{ cm}^{-1}$ . A banda que evidencia a presença do protão no átomo de azoto heterocíclico é observada apenas nos complexos de Sm e Tb a  $3257\text{-}3263\text{ cm}^{-1}$ , sugerindo a presença de moléculas de  $\text{HnicNH}_2$  livre na forma de ião de *zwitter* ou ligandos com o átomo de azoto heterocíclico protonado. Em todos os complexos, existe uma banda de absorção larga e forte, na mesma região das elongações  $\text{NH}_2$  e  $\text{NH}^+$  (sem no entanto as encobrir), devida às elongações das ligações O–H de moléculas de água coordenadas ou de cristalização.

**Tabela 2.11** Dados de espectroscopia vibracional do ácido 2-aminonicotínico e dos seus complexos **18-20**.

Composto	Espectroscopia vibracional <sup>a</sup> ( $\text{cm}^{-1}$ )					
	( $\nu_{\text{as}} + \nu_{\text{s}}$ ) ( $\text{NH}_2$ )	$\nu(\text{NH}^+)$	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)^b$	$\nu(\text{CN})$ , $\nu(\text{CC})$	$\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)^c$	$\nu(\text{CNH}_2)$
$\text{HnicNH}_2$		3255 F	1708 mF	1562 m <i>1565(3)</i>	1360 om <i>1370(2)</i>	1320 mF <i>1318(10)</i>
$[\text{Sm}(\text{nicNH}_2)_3] \cdot 0,5\text{HnicNH}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ <b>18</b>	3446 m, 3338 m <i>3350(1)</i>	3257 m	1709 F, 1612 mF	1574 F <i>1567(3)</i>	1404 mF <i>1406(1)</i>	1329 mF <i>1321(4)</i>
$[\text{Eu}(\text{nicNH}_2)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ <b>19</b>	3440 m, 3340 m <i>3340(2)</i>		1612 mF	1575 F <i>1575(10)</i>	1401 mF <i>1409(8)</i>	1328 m <i>1325(9)</i>
$[\text{Tb}(\text{nicNH}_2)_3] \cdot 0,5\text{HnicNH}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ <b>20</b>	3448 m, 3338 m <i>3331(1)</i>	3263 m	1703 F, 1612 mF	1574 F <i>1574(8)</i>	1404 mF <i>1410(6)</i>	1329 F <i>1324(8)</i>

<sup>a</sup> Dados de Raman em itálico; <sup>b</sup>  $\nu(\text{C}=\text{O})$  e <sup>c</sup>  $\nu(\text{C}-\text{O})$  no  $\text{HnicNH}_2$ ; mF-muito forte; F-forte; m-média; om-ombro.

Por comparação do espectro de IV do ácido 2-aminonicotínico com os espectros do ácido nicotínico e da 2-aminopiridina, torna-se claro que as bandas observadas a 2952,

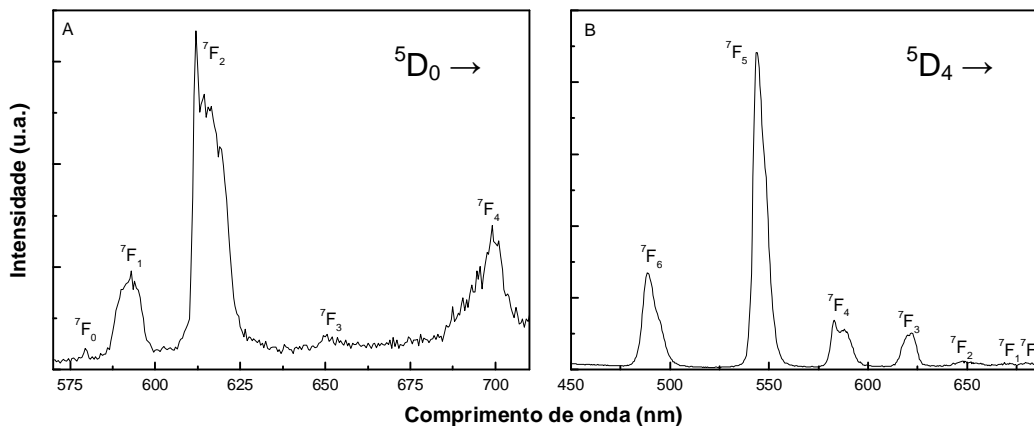
1708 e 1360  $\text{cm}^{-1}$  no espectro de IV do ácido 2-aminonicotínico são devidas ao grupo carboxilo. A primeira frequência (2952  $\text{cm}^{-1}$ ) é também observada nos espectros dos complexos de Sm e Tb e poderá estar associadas à existência de ligações de hidrogénio. Nos espectros de absorção no IV de todos os complexos é observada uma banda muito forte a 1612  $\text{cm}^{-1}$  atribuída à elongação  $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$  (a 1708  $\text{cm}^{-1}$  no ligando), enquanto que a banda de elongação  $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$ , observada nos espectros de IV como um ombro, desvia-se até 44  $\text{cm}^{-1}$  para números de onda superiores, mostrando que o átomo de O do grupo carboxilato está coordenado ao ião lantanídeo. Além disso, os complexos de Sm e Tb apresentam também a banda a 1703-1709  $\text{cm}^{-1}$ , tal como no ligando livre. A banda muito forte a 1320  $\text{cm}^{-1}$  no ligando, atribuída a  $\nu(\text{CNH}_2)$ , continua forte nos complexos de Sm e Tb (reforçando a sugestão anterior da presença de ligando livre) e diminui de intensidade no complexo de Eu, sugerindo que a coordenação ao ião lantanídeo envolve o átomo de N do grupo  $\text{NH}_2$ . Às elongações acopladas do anel piridina,  $\nu(\text{CN})$  e  $\nu(\text{CC})$ , tendo como base a atribuição feita para o ácido 2-hidroxinicotínico, corresponde a banda média a 1562  $\text{cm}^{-1}$  que sofre um pequeno desvio (13  $\text{cm}^{-1}$ ) para números de onda superiores, possivelmente devido a pontes de hidrogénio em que o átomo de N heterocíclico possa estar envolvido. Assim, sugere-se a coordenação em quelato-*NO*, através do átomo de O do grupo carboxilato e do átomo de N do grupo amino, para todos os complexos. Além disso, os resultados da espectroscopia vibracional indicam a presença moléculas de ligando livre nos complexos de Sm e Tb, de acordo com os resultados da análise elementar (Tabela 2.16).

### 2.5.3 Estudos de fotoluminescência

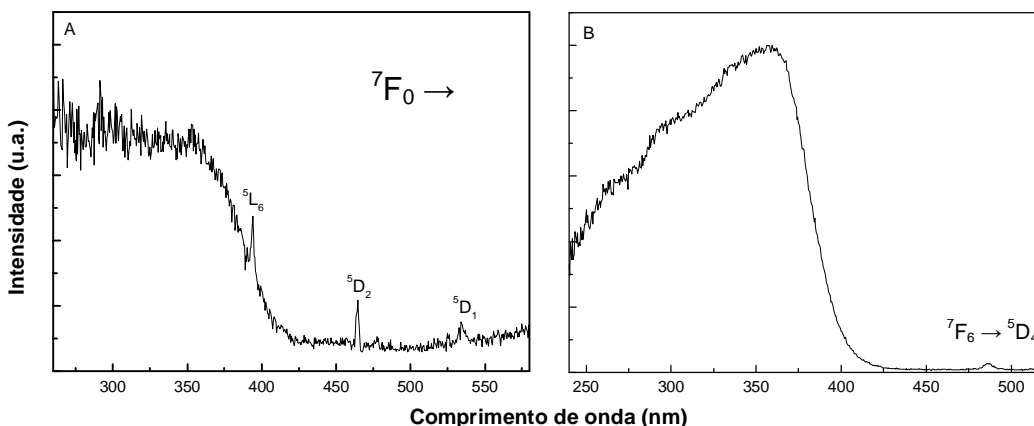
Na Figura 2.36 apresentam-se os espectros de emissão dos complexos de Eu **19** e Tb **20** com o ácido 2-aminonicotínico medidos à temperatura ambiente e com excitação, respectivamente, a 355 e 360 nm. O complexo de Sm **18** não revelou emissão eficiente a esta temperatura. Os espectros de emissão dos complexos de Eu e Tb são compostos por linhas estreitas atribuídas às transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) e  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{6-0}$  ( $\text{Tb}^{3+}$ ).

Os espectros de excitação, obtidos à temperatura ambiente, monitorizados a 612 (Eu) e 544 nm (Tb), são apresentados na Figura 2.37. No espectro do composto de Eu, observa-se uma série de linhas estreitas, características dos níveis de energia do  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ ,  $^5\text{D}_{2,1}$ , e uma banda muito larga na gama 260-400 nm, associada aos níveis do

ligando. Também para o complexo de Tb é observada uma banda muito larga atribuída aos níveis de energia do ligando, com o máximo a 360 nm, para além da linha estreita correspondente à transição  $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$  (Tb<sup>3+</sup>).



**Figura 2.36** Espectros de emissão, obtidos a 300 K, dos complexos [Eu(nicNH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]·8H<sub>2</sub>O (A) e [Tb(nicNH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]·0,5HnicNH<sub>2</sub>·7H<sub>2</sub>O (B), com excitação, respectivamente, a 355 e 360 nm.



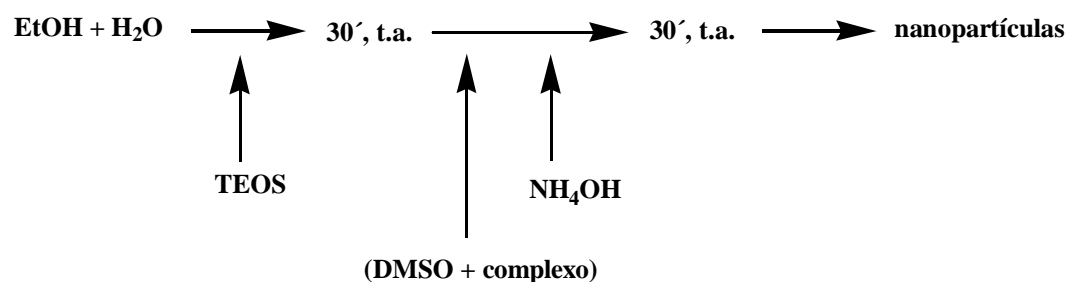
**Figura 2.37** Espectros de excitação, obtidos a 300 K, dos complexos [Eu(nicNH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]·8H<sub>2</sub>O (A) e [Tb(nicNH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]·0,5HnicNH<sub>2</sub>·7H<sub>2</sub>O (B), monitorizados, respectivamente, a 612 e 544 nm.

A existência desta banda larga nos espectros de excitação e a ausência nos espectros de emissão indica que a transferência de energia ligando → metal é eficiente para ambos os complexos, ou que a desactivação dos níveis dos ligandos é essencialmente não radiativa. Além disso, a intensidade integrada da banda larga é muito superior à das linhas f-f (Figura 2.37), indicando que nestes complexos o processo de excitação via níveis de energia dos ligandos é claramente muito mais importante do que a excitação directa do metal.

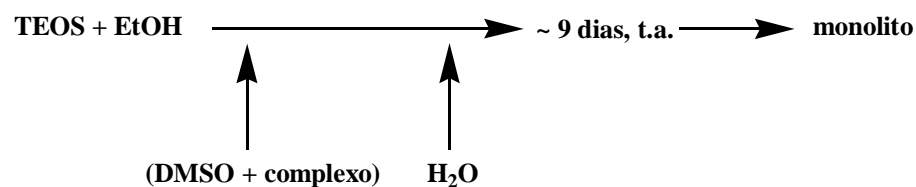
## 2.6 Aplicação em nanomateriais fotoluminescentes

Dos complexos sintetizados seleccionaram-se aqueles que apresentaram propriedades fotoluminescentes mais interessantes e foram dispersos em matriz de sílica através de duas aproximações ao método sol-gel (Esquema 2.5), que foi originalmente desenvolvido por Stöber.<sup>89</sup> Os materiais foram obtidos adicionando o complexo de lantanídeo dissolvido em dimetilsulfóxido à solução precursora de sílica, onde já iniciaram as reacções de hidrólise, seguido da adição de amónia (método A), ou adicionando o complexo de lantanídeo dissolvido em dimetilsulfóxido, à solução precursora de sílica seguido da adição de água (método B), neste caso as reacções de hidrólise têm início já na presença do complexo. Utilizando o método A, o gel resultante é filtrado e lavado obtendo-se o material sob a forma de nanopartículas de sílica (pó) incorporando o complexo. Enquanto que no método B forma-se uma rede polimérica seguida de reacções de condensação à superfície da sílica formando um gel que por evaporação lenta do solvente dá origem a um material rígido e transparente (monolito) incorporando o complexo.

### Método A



### Método B



Esquema 2.5

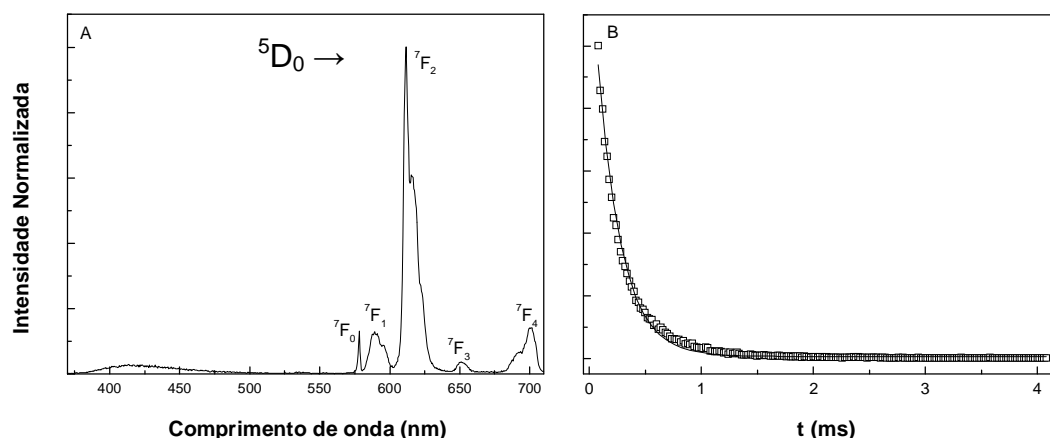
### 2.6.1 Materiais baseados em complexos do ácido 3-hidroxipicolínico

O complexo de Eu **7** foi incorporado numa matriz de sílica usando os métodos A e B, obtendo-se os materiais designados, respectivamente, por **7**/SiO<sub>2</sub>-A e **7**/SiO<sub>2</sub>-B. O complexo de Tb **9** também foi incorporado numa matriz de sílica, utilizando o método B, tendo sido obtido o material **9**/SiO<sub>2</sub>-B. A caracterização destes materiais envolveu as técnicas de absorção no IV, fotoluminescência e SEM.

Nos espectros de absorção no IV dos nanocompósitos **7**/SiO<sub>2</sub>-A e **7**/SiO<sub>2</sub>-B observam-se bandas a 1637 e 1593 cm<sup>-1</sup>, atribuídas, respectivamente, às elongações  $\nu_{as}(\text{CO}_2)$  e  $\nu(\text{CN})$ ,  $\nu(\text{CN})$ ; para além de outras bandas características deste complexo a 1411 e 1467 cm<sup>-1</sup>. As bandas associadas ao complexo **7**, são mais intensas no espectro de absorção no IV do nanocompósito **7**/SiO<sub>2</sub>-B do que no espectro do nanocompósito **7**/SiO<sub>2</sub>-A, sugerindo a existência de complexo em menor quantidade no último, possivelmente devido ao tratamento com NH<sub>4</sub>OH utilizado nesta preparação. A região das elongações  $\nu(\text{OH})$  e  $\nu(\text{CO})_h$ , é dominada por fortes absorções por parte da sílica:<sup>58,90</sup>  $\nu_s(\text{Si-O-Si})$  1097,  $\nu_{as}(\text{Si-OH})$  950,  $\delta(\text{Si-O-Si})$  800 e  $\delta(\text{O-Si-O})$  469 cm<sup>-1</sup>. O espectro de absorção no IV do nanocompósito **9**/SiO<sub>2</sub>-B apresenta bandas correspondentes às mesmas fortes absorções por parte da sílica a 1074, 948, 796 e 457 cm<sup>-1</sup>.

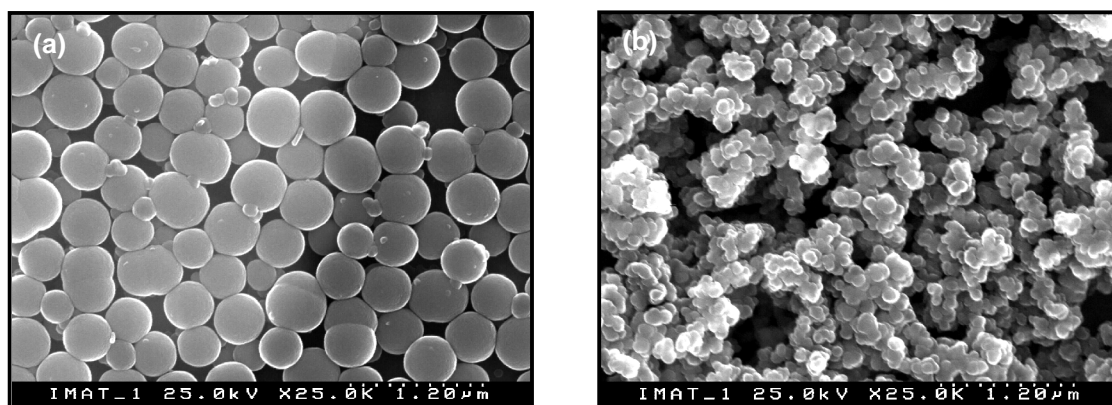
O espectro de emissão do nanocompósito **7**/SiO<sub>2</sub>-A, medido a 300 K e com excitação a 325 nm, é constituído pelas transições intra-4f<sup>6</sup> (Eu<sup>3+</sup>), <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>0-4</sub>, e por uma banda larga associada aos níveis do ligando (Figura 2.38 A). O aparecimento desta banda larga, ainda que pouco intensa relativamente às transições intra-4f<sup>6</sup> do Eu<sup>3+</sup>, sugere que a transferência de energia ligando → metal no material **7**/SiO<sub>2</sub>-A é menos eficiente do que no complexo precursor **7**. A curva de decaimento do nanocompósito **7**/SiO<sub>2</sub>-A, monitorizada a 611,5 nm e com excitação a 395 nm, descreve uma curva exponencial simples (Figura 2.38 B) que ajustada à Equação 1.1 revela o tempo de vida de 0,212±0,002 ms. Este valor é significativamente inferior ao valor encontrado para o complexo precursor **7** (0,481±0,002 ms).





**Figura 2.38** Espectro de emissão do nanocompósito **7**/SiO<sub>2</sub>-A, obtido a 300 K com excitação a 325 nm (A). Curva de decaimento do nanocompósito **7**/SiO<sub>2</sub>-A, medida a 300 K, monitorizada a 611,5 nm, com excitação a 395 nm (B); a linha a cheio representa o ajuste à Equação 1.1.

Na Figura 2.39 apresentam-se as imagens de SEM (microscopia electrónica de varrimento) das partículas de SiO<sub>2</sub> preparadas pelo método A: na ausência do complexo (SiO<sub>2</sub>-A), Figura 2.39 (a); e na presença do complexo **7** (**7**/SiO<sub>2</sub>-A), Figura 2.39 (b). Este método, tal como se esperava, deu origem a partículas esféricas de SiO<sub>2</sub> bem definidas, apesar da aglomeração que ocorre na presença do complexo. É evidente a influência do complexo na distribuição do tamanho das partículas de SiO<sub>2</sub> uma vez que a média do diâmetro das partículas diminui de 472±27 para 127±9 nm.

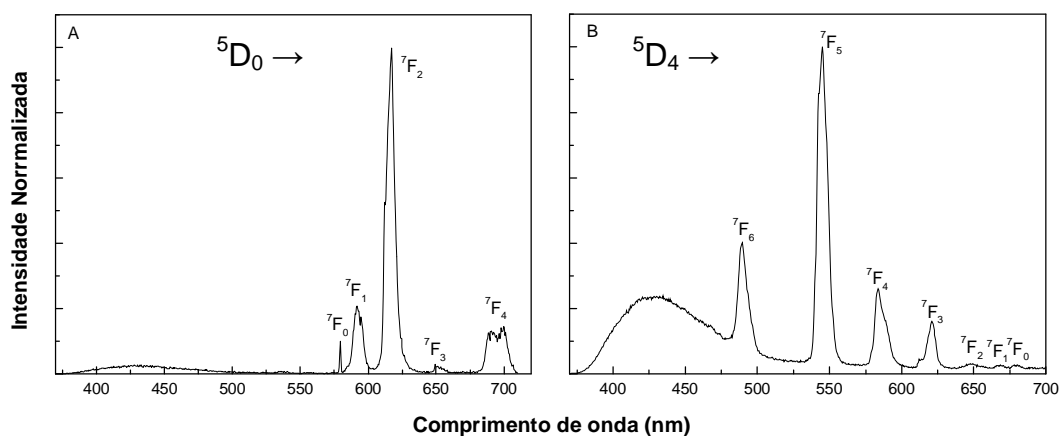


**Figura 2.39** Imagens de SEM de partículas de sílica SiO<sub>2</sub>-A (a) e do nanocompósito **7**/SiO<sub>2</sub>-A (b).

É bem conhecido que colóides de SiO<sub>2</sub> formam redes tridimensionais envolvendo reacções químicas à sua superfície, encontrando-se referências a vários parâmetros experimentais que influenciam o tipo de partículas de SiO<sub>2</sub> obtidas, particularmente nas

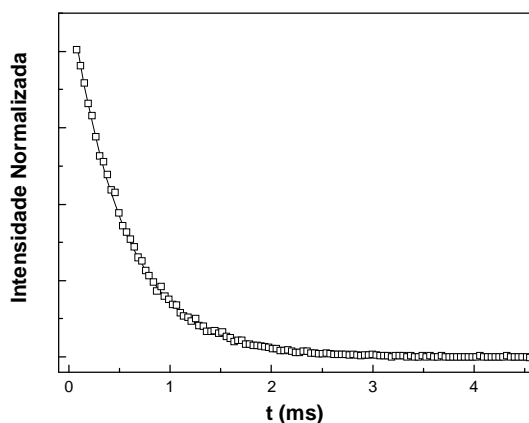
suas propriedades morfológicas.<sup>91</sup> Consequentemente, a presença de espécies químicas que possam interagir com a superfície da sílica pode produzir alterações morfológicas evidentes. A diferença observada na distribuição do tamanho das partículas de sílica pode estar relacionada com a inibição do crescimento das partículas devido à presença do complexo **7** à superfície da sílica. Por outro lado, há que considerar a hipótese do complexo poder actuar como centro de nucleação para o crescimento das partículas de SiO<sub>2</sub> e portanto aumentar o número total de partículas, conduzindo a uma diminuição do seu diâmetro médio e respectivo desvio padrão.

Na Figura 2.40 apresentam-se os espectros de emissão, medidos à temperatura ambiente, para os nanocompósitos **7**/SiO<sub>2</sub>-B e **9**/SiO<sub>2</sub>-B com excitação, respectivamente, a 325 e 317 nm. Observam-se as transições intra-4f<sup>6</sup> (Eu<sup>3+</sup>), <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>0-4</sub>, e intra-4f<sup>8</sup> (Tb<sup>3+</sup>), <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>6-0</sub>, juntamente com uma banda larga associada aos níveis do ligando. O aparecimento desta banda larga no espectro de emissão de **7**/SiO<sub>2</sub>-B, não observada no espectro de emissão do complexo **7** (Figura 2.20 B), e o aumento da sua intensidade no espectro de emissão de **9**/SiO<sub>2</sub>-B relativamente às transições intra-4f<sup>8</sup> do Tb<sup>3+</sup>, comparando com o espectro de emissão do complexo **9** (Figura 2.20 C), sugerem que a transferência de energia para os iões Ln<sup>3+</sup> nos nanocompósitos é menos eficiente do que nos complexos de partida.



**Figura 2.40** Espectros de emissão dos nanocompósitos: (A) **7**/SiO<sub>2</sub>-B e (B) **9**/SiO<sub>2</sub>-B, medidos a 300 K e monitorizados, respectivamente, a 325 e 317 nm.

Investigou-se, mais em detalhe, o nanocompósito de Eu (**7**/SiO<sub>2</sub>-B) cujos resultados são de seguida apresentados e discutidos. Comparando os espectros de emissão do nanocompósito **7**/SiO<sub>2</sub>-B (Figura 2.40 A) e do complexo **7** (Figura 2.20 B) observam-se alterações na energia, no número de componentes de Stark e no perfil das transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$ . No nanocompósito **7**/SiO<sub>2</sub>-B, a energia da linha  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  e largura a meia altura aumentam, respectivamente, de  $17251,39 \pm 0,04$  para  $17259,23 \pm 0,10$  cm<sup>-1</sup> e de  $3,96 \pm 0,07$  para  $25,75 \pm 0,24$  cm<sup>-1</sup>, relativamente ao complexo **7**. O desdobramento das transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1,2}$ , por acção do campo local, respectivamente, em três e cinco componentes de Stark, é mais evidente no complexo **7**. Contudo, o número de componentes de Stark detectado para as transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1-4}$ , em ambos os espectros, indica que os iões Eu<sup>3+</sup> ocupam um ambiente local de baixa simetria sem centro de inversão, de acordo com a maior intensidade da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ . A curva de decaimento do nanocompósito **7**/SiO<sub>2</sub>-B, monitorizada 616,9 nm e com excitação a 395 nm, descreve uma exponencial simples (Figura 2.41) que ajustada à Equação 1.1 revela o tempo de vida  $0,525 \pm 0,006$  ms, superior ao determinado para o complexo **7** ( $0,481 \pm 0,002$  ms). Também a probabilidade de transição radiativa aumenta no nanocompósito **7**/SiO<sub>2</sub>-B ( $k_{rad} \sim 0,396$  ms<sup>-1</sup>), relativamente ao complexo **7** ( $k_{rad} \sim 0,281$  ms<sup>-1</sup>), o que implica um aumento da eficiência quântica (Equação 1.2) do nível excitado  $^5D_0$  do Eu<sup>3+</sup>,  $q \sim 20$  % ( $q \sim 13,5$  % no complexo **7**), apesar do processo de transferência de energia ligando  $\rightarrow$  metal parecer ser menos eficiente. O número calculado (Equação 1.6) de moléculas de água coordenadas a cada Eu<sup>3+</sup> no nanocompósito **7**/SiO<sub>2</sub>-B é de  $1,3 \pm 0,1$ , ligeiramente inferior ao determinado para o complexo precursor **7** ( $1,7 \pm 0,1$ ).



**Figura 2.41** Curva de decaimento do nanocompósito **7**/SiO<sub>2</sub>-B, medida a 300 K, monitorizada a 616,9 nm e com excitação a 395 nm; a linha a cheio representa o ajuste à Equação 1.1.

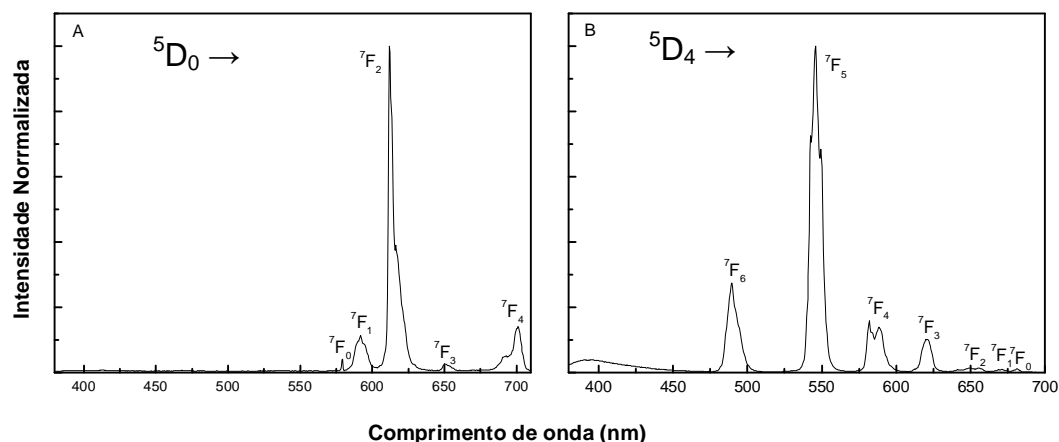
As diferenças na energia, no perfil e na largura a meia altura das transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$ , e no tempo de vida do nível  $^5D_0$ , entre o complexo **7** e o material **7/SiO<sub>2</sub>-B**, indicam claramente que existem modificações no ambiente local do  $Eu^{3+}$  quando o complexo é disperso em sílica. Com base na esfera de coordenação do  $Eu^{3+}$  determinada por difracção de raios-X de cristal único para o complexo **7**, composta por quatro átomos de oxigénio carboxilato (OT), dois átomos de azoto amino (NT), uma molécula de água (OW) e um átomo de oxigénio hidroxilo (OH), encontrou-se (Equação 1.7) um desvio de energia da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  ( $-121,9 \pm 3,0 \text{ cm}^{-1}$ ) muito próximo do valor experimental ( $-122,2 \pm 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ). No nanocompósito **7/SiO<sub>2</sub>-B**, o desvio energético experimental da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  ( $-114,8 \pm 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ) sugere que o complexo está ligado à sílica através dos grupos silanol, possivelmente removendo um grupo carboxilato em ponte na esfera de coordenação do  $Eu^{3+}$ . Considerando que o ambiente do metal, no nanocompósito **7/SiO<sub>2</sub>-B**, envolve três OT, dois NT, um OW e dois OH, o valor estimado ( $-116 \pm 3,0 \text{ cm}^{-1}$ ) é muito próximo do valor experimental ( $-114,8 \pm 0,7 \text{ cm}^{-1}$ ).

## 2.6.2 Materiais baseados em complexos do ácido 2-hidroxicotínico

Os complexos de Eu **13** e Tb **15** foram incorporados numa matriz de sílica usando o método B, **13/SiO<sub>2</sub>-B** e **15/SiO<sub>2</sub>-B**, e caracterizados por absorção no IV e por fotoluminescência.

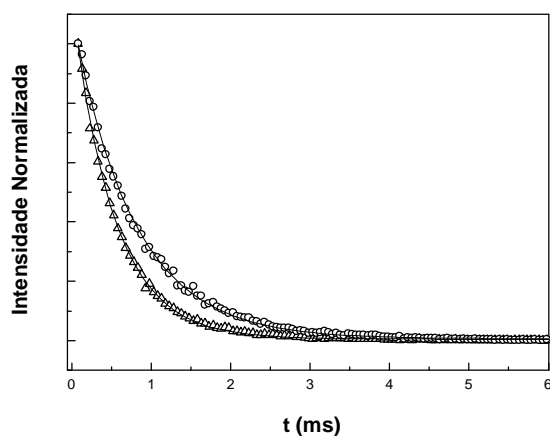
Os espectros do absorção no IV dos nanocompósitos **13/SiO<sub>2</sub>-B** e **15/SiO<sub>2</sub>-B** são constituídos por fortes absorções a 1079-1078, 948, 796-794 e 458  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas, respectivamente, a  $\nu_s(\text{Si-O-Si})$ ,  $\nu_{as}(\text{Si-OH})$ ,  $\delta(\text{Si-O-Si})$  e  $\delta(\text{O-Si-O})$ .

Nos espectros de emissão (Figura 2.42) dos nanocompósitos **13/SiO<sub>2</sub>-B** e **15/SiO<sub>2</sub>-B**, medidos a 300 K e com excitação, respectivamente, a 330 e 333 nm, observam-se as transições intra- $4f^6$  ( $Eu^{3+}$ ),  $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$ , e intra- $4f^8$  ( $Tb^{3+}$ ),  $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6-0}$ . Além disso, no nanocompósito de Tb observa-se uma banda larga, em torno de 392 nm, atribuída aos níveis do ligando, que não é detectada no complexo de Tb precursor, sugerindo que a transferência de energia no nanocompósito **15/SiO<sub>2</sub>-B** é menos eficiente do que no complexo **15**.



**Figura 2.42** Espectros de emissão dos nanocompósitos: (A) **13**/SiO<sub>2</sub>-B e (B) **15**/SiO<sub>2</sub>-B, medidos a 300 K e com excitação, respectivamente, a 330 e 333 nm.

As curvas de decaimento dos nanocompósitos **13**/SiO<sub>2</sub>-B e **15**/SiO<sub>2</sub>-B, obtidas a 300 K, monitorizadas a 612 (Eu) e 544 nm (Tb) e com excitação a 342 (Eu) e 330 nm (Tb), descrevem curvas exponenciais simples (Figura 2.43) que ajustada à Equação 1.1 revelam os tempos de vida  $0,523 \pm 0,003$  (Eu<sup>3+</sup>) e  $0,768 \pm 0,005$  ms (Tb<sup>3+</sup>). Enquanto que o tempo de vida no nanocompósito de Eu é idêntico ao do complexo precursor **13** ( $0,592 \pm 0,007$  ms), no caso do nanocompósito de Tb há um aumento bastante significativo relativamente ao complexo **15** ( $0,113 \pm 0,002$  ms).



**Figura 2.43** Curvas de decaimento dos nanocompósitos **13**/SiO<sub>2</sub>-B (-Δ-) e **15**/SiO<sub>2</sub>-B (-○-), obtidas a 300 K, monitorizadas a 612 (**13**) e 544 nm (**15**) e com excitação a 342 (**13**) e 330 nm (**15**); as linhas a cheio representam o ajuste à Equação 1.1.

## 2.7 Conclusões

Prepararam-se os complexos de lantanídeos com o ácido picolínico **1-5**, de fórmula geral  $K_2[Ln_2(pic)_8] \cdot nH_2O$  ( $Ln = Sm, Eu, Gd, Tb$ ) e  ${}^nBu_4N[Er(pic)_4] \cdot 5,5H_2O$ . A difracção de raios-X de cristal único mostrou que os complexos **1-4** são isoestruturais, onde cada íon lantanídeo fica rodeado por 4 ligandos, os quais coordenam através do átomo de N e de um átomo de O do grupo carboxilato, formando um quelato-*NO*. Nos complexos **1-4**, um dos quatro ligandos faz ponte com o lantanídeo vizinho através do outro átomo de O do grupo carboxilato, resultando numa estrutura polimérica e no número de coordenação 9. Embora utilizando o mesmo procedimento experimental, o complexo de Er **5** precipitou com o íon tetrabutylamónio também presente em solução, enquanto que os compostos **1-4** precipitaram com  $K^+$  como contra-íon. O complexo de Er não forma uma cadeia polimérica; ficando com o número de coordenação 8 e o ligando também forma um quelato-*NO*. Os estudos de fotoluminescência mostraram que todos os complexos emitem, à temperatura ambiente. Os tempos de vida determinados para os catiões  $Eu^{3+}$  e  $Tb^{3+}$  nos complexos **2** e **4** são, respectivamente,  $1,651 \pm 0,005$  e  $1,459 \pm 0,014$  ms.

Foram sintetizados novos complexos de lantanídeos com o ácido 3-hidroxipicolínico **6-11**, de fórmula geral  $[Ln(picOH)_2(\mu-HpicO)(H_2O)] \cdot nH_2O$  ( $Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Er, Tm$ ). A difracção de raios-X de cristal único para o complexo de Eu **7** mostrou que dois ligandos  $picOH^-$  coordenam pelo átomo de N e por um átomo de O do grupo carboxilato, formando um quelato-*NO*, e um terceiro ligando  $HpicO^-$  forma um quelato-*OO*, coordenando através do átomo de O do grupo hidroxilo desprotonado e de um átomo de O do grupo carboxilato. Este ligando  $HpicO^-$  faz ainda a ponte entre centros metálicos vizinhos através do outro átomo de O do grupo carboxilato resultando numa estrutura polimérica. A primeira esfera de coordenação envolve ainda uma molécula de água resultando no número de coordenação 8. A partir dos resultados obtidos pelos métodos espectroscópicos utilizados e das análises elementares concluiu-se que todos os complexos **6-11** são isoestruturais. Os complexos de Sm, Eu e Tb emitem à temperatura ambiente e foi determinado o tempo de vida do catião  $Eu^{3+}$  no complexo **7** ( $0,481 \pm 0,002$  ms) e a eficiência quântica da emissão do nível  ${}^5D_0$  (13,5 %).

Sintetizaram-se e caracterizaram-se estruturalmente os novos complexos de lantanídeos com o ácido 2-hidroxicotínico **12-17**, de fórmula geral  $[\text{Ln}(\text{HnicO})_2(\mu\text{-HnicO})(\text{H}_2\text{O})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Tm}$ ). A resolução da estrutura cristalina dos complexos de Eu **13** e Tb **15** revelou que os três ligandos  $\text{HnicO}^-$  coordenam em quelato-*OO*, através dos átomos de O dos grupos carboxilo e hidroxilo desprotonados. Um dos ligandos faz a ponte entre centros metálicos vizinhos através do outro átomo de O do grupo carboxilato e uma molécula de água coordenada ao centro metálico perfaz o número de coordenação 8. Os resultados espectroscópicos juntamente com as análises elementares sugerem que os complexos **12-17** são isoestruturais. Os complexos de Sm, Eu, Tb e Er são fotoluminescentes à temperatura ambiente.

As propriedades de fotoluminescência dos complexos de Eu e Tb nos complexos dos ácidos 3-hidroxipicolínico e 2-hidroxicotínico foram comparadas. Concluiu-se que a eficiência de transferência de energia no complexo Tb-HpicOH (**9**) é menor relativamente ao complexo Tb- $\text{H}_2\text{nicO}$  (**15**). A maior eficiência quântica da emissão do nível  $^5\text{D}_0$  encontrada no complexo Eu- $\text{H}_2\text{nicO}$  (**13**, 29,2 %), relativamente ao complexo Eu-HpicOH (**7**, 13,5 %), foi explicada com base na análise das posições relativas entre os estados T destes dois ligandos e o nível  $^5\text{D}_0$  emissor do  $\text{Eu}^{3+}$ . Uma vez que existe uma maior sobreposição entre este nível e o nível T no complexo de HpicOH, aumenta a possibilidade de retrotransferência do nível  $^5\text{D}_0$  para o estado T, diminuindo a população o nível emissor do  $\text{Eu}^{3+}$ , contribuindo assim para a diminuição de  $q$ .

A fórmula proposta para os complexos **18** e **20**,  $[\text{Ln}(\text{nicNH}_2)_3] \cdot 0,5\text{HnicNH}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , e **19**,  $[\text{Eu}(\text{nicNH}_2)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , baseia-se, apenas, nos dados de espectroscopia vibracional e de análise elementar, por não ter sido possível obter qualquer cristal para difracção de raios-X. As diferenças observadas nos espectros de absorção no IV e de difusão de Raman dos complexos de Sm e Tb relativamente ao composto de Eu, indicam que os primeiros contém moléculas de ligando livre na sua constituição. O modo de coordenação deduzido, com base nos dados de espectroscopia vibracional, é em quelato-*NO*, através do átomo de N do grupo amino e do átomo de O do grupo carboxilo. Os complexos de Eu e Tb revelaram fotoluminescência eficiente à temperatura ambiente, contrariamente ao observado para o complexo de Sm.

O complexo Eu-HpicOH (**7**) foi incorporado, com sucesso, numa matriz de sílica utilizando dois métodos adaptados do método sol-gel de Stöber. Aquele em que a hidrólise é promovida por  $\text{NH}_4\text{OH}$  (método A) conduz à formação de esferas de sílica bem definidas, à diminuição da eficiência de transferência de energia e do tempo de vida do catião  $\text{Eu}^{3+}$ . O método em que a hidrólise é promovida por  $\text{H}_2\text{O}$  (método B) foi aplicado aos complexos Eu-HpicOH (**7**) e Tb-HpicOH (**9**) e teve como consequência diminuição da eficiência da transferência de energia nos nanocompósitos relativamente aos complexos precursores. Contudo, verificou-se que o tempo de vida e a eficiência quântica da emissão do nível  $^5\text{D}_0$  do  $\text{Eu}^{3+}$  aumentaram no nanocompósito **7**/SiO<sub>2</sub>-B. Devido ao facto de terem sido obtidos resultados mais satisfatórios utilizando o método B, no que se refere às propriedades de fotoluminescência, adoptou-se este método para preparar novos materiais fotoluminescentes. Assim, os complexos Eu-H<sub>2</sub>nicO (**13**) de Tb-H<sub>2</sub>nicO (**15**) foram incorporados em matriz de sílica utilizando o método B. Também neste caso, foi observada diminuição na transferência de energia relativamente aos complexos de partida. O tempo de vida dos iões  $\text{Ln}^{3+}$  manteve-se no nanocompósito **13**/SiO<sub>2</sub>-B e aumentou em ~6,8 vezes no nanocompósito **15**/SiO<sub>2</sub>-B, relativamente aos complexos. Estes valores encontram-se resumidos na Tabela 2.12. Todos os resultados de fotoluminescência confirmaram a presença dos complexos (**7**, **9**, **13** e **15**) nos materiais de SiO<sub>2</sub> obtidos e demonstraram o potencial deste método para produzir nanocompósitos fotoluminescentes.

**Tabela 2.12** Valores de  $\tau$  e  $q$  para alguns complexos de Hpic, HpicOH e H<sub>2</sub>nicO e para os respectivos nanocompósitos.

Complexo	Nanocompósito	$\tau(\text{ms})$	$q(\%)$
Eu-Hpic <b>2</b>	-	1,651±0,005	
Tb-Hpic <b>4</b>	-	1,459±0,014	-
Eu-HpicOH <b>7</b>	-	0,481±0,002	13,5
	<b>7</b> /SiO <sub>2</sub> -A	0,212±0,002	
	<b>7</b> /SiO <sub>2</sub> -B	0,525±0,006	20,0
Eu-H <sub>2</sub> nicO <b>13</b>	-	0,592±0,007	29,2
	<b>13</b> /SiO <sub>2</sub> -B	0,523±0,003	
Tb-H <sub>2</sub> nicO <b>15</b>	-	0,113±0,002	-
	<b>15</b> /SiO <sub>2</sub> -B	0,768±0,005	-



## 2.8 Parte experimental

### 2.8.1 Síntese de complexos do ácido picolínico, 1-5

A uma solução aquosa (20 ml) de ácido picolínico (492 mg; 4 mmol) e KOH (220 mg; 4 mmol), com ajuste do pH até ~ 6,7 por adição de KOH<sub>aq</sub> (1M) e quando necessário de HCl<sub>aq</sub> (1 M), foi adicionada uma solução aquosa (5 ml) de LnCl<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O (1 mmol) (Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Er). Após agitação da mistura durante 1 h adicionou-se [nBu<sub>4</sub>N]Cl·nH<sub>2</sub>O (1,12 mg, 4 mmol) e aqueceu-se a mistura lentamente permitindo a evaporação do solvente até se formar o precipitado. Este foi isolado por filtração, lavado com uma pequena porção de água e seco em exsiccador com sílica gel.

A partir das águas-mãe obtiveram-se cristais dos complexos de Sm, Eu, Gd e Tb, brancos e com forma hexagonal, e do complexo de Er, cor-de-rosa e com forma de paralelepípedo, ao fim de três dias. Resolveram-se as estruturas cristalinas dos compostos de Tb e Er por difracção de raios-X de cristal único.

Os valores de análise elementar para cada um dos complexos preparados apresentam-se na Tabela 2.13.

**Tabela 2.13** Dados de análise elementar<sup>a</sup> (%) dos complexos do ácido picolínico 1-5

Composto	C	N	H
K <sub>2</sub> [Sm <sub>2</sub> (pic) <sub>8</sub> ].2H <sub>2</sub> O <b>1</b>	41,9 (41,4)	8,0 (8,1)	2,1 (2,6)
K <sub>2</sub> [Eu <sub>2</sub> (pic) <sub>8</sub> ].4H <sub>2</sub> O <b>2</b>	40,4 (40,3)	7,6 (7,8)	2,6 (2,8)
K <sub>2</sub> [Gd <sub>2</sub> (pic) <sub>8</sub> ].2H <sub>2</sub> O <b>3</b>	41,1 (41,0)	7,7 (8,0)	2,1 (2,6)
K <sub>2</sub> [Tb <sub>2</sub> (pic) <sub>8</sub> ].7H <sub>2</sub> O <b>4</b>	39,0 (38,9)	7,8 (7,6)	3,3 (3,0)
[nBu <sub>4</sub> N][Er(pic) <sub>4</sub> ].5,5H <sub>2</sub> O <b>5</b>	48,2 (48,2)	7,7 (7,0)	5,7 (6,3)

<sup>a</sup> valores calculados entre parênteses

### 2.8.2 Síntese de complexos do ácido 3-hidroxicolínico, 6-11

Preparou-se  $\text{Ln}(\text{OH})_3$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Tm}$ ) por adição de uma solução aquosa (8 ml) de KOH (252 mg; 4,5 mmol) a outra de igual volume de sal do  $\text{Ln}(\text{III})$  (1,5 mmol),  $\text{LnX}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Tm}$  e  $\text{X} = \text{Cl}$ ;  $\text{Ln} = \text{Tb}$  e  $\text{X} = \text{NO}_3$ ), dando origem a um sólido que após agitação durante 90 minutos, foi filtrado e lavado com água destilada.

A uma solução aquosa (25 ml) de ácido 3-hidroxicolínico (556 mg; 4 mmol) foi adicionada uma suspensão de  $\text{Ln}(\text{OH})_3$  preparado imediatamente antes. Esta mistura foi agitada à t.a. durante 1 h, depois foi aquecida a 80 °C durante 30 minutos, e permaneceu em agitação à t.a. durante 8 h. O precipitado obtido foi filtrado, lavado com água destilada e seco em exsiccador com sílica gel.

Ao fim de 2 meses, obtiveram-se, a partir das águas-mãe, cristais do complexo de Eu, amarelados, cuja estrutura foi resolvida por difracção de raios-X de cristal único.

Os valores de análise elementar para cada um dos complexos preparados apresentam-se na Tabela 2.14.

**Tabela 2.14** Dados de análise elementar<sup>a</sup> (%) dos complexos do ácido 3-hidroxicolínico 6-11

Composto	C	N	H
$[\text{Sm}(\text{picOH})_2(\mu\text{-Hpico})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ <b>6</b>	32,6 (33,0)	6,7 (6,4)	3,2 (3,4)
$[\text{Eu}(\text{picOH})_2(\mu\text{-Hpico})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ <b>7</b>	32,9 (33,9)	6,9 (6,6)	3,1 (3,2)
$[\text{Gd}(\text{picOH})_2(\mu\text{-Hpico})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ <b>8</b>	31,3 (31,8)	6,0 (6,2)	2,4 (3,6)
$[\text{Tb}(\text{picOH})_2(\mu\text{-Hpico})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ <b>9</b>	32,1 (33,5)	6,7 (6,5)	3,4 (3,1)
$[\text{Er}(\text{picOH})_2(\mu\text{-Hpico})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ <b>10</b>	32,5 (33,1)	6,6 (6,4)	3,3 (3,1)
$[\text{Tm}(\text{picOH})_2(\mu\text{-Hpico})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ <b>11</b>	32,9 (32,1)	6,7 (6,2)	3,2 (3,3)

<sup>a</sup> valores calculados entre parênteses

### 2.8.3 Síntese de complexos do ácido 2-hidroxicotínico, 12-17

Adicionou-se uma solução aquosa (5 ml) de sal do Ln(III) (0,5 mmol),  $\text{LnX}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Ln = Sm, Eu, Gd, Er, Tm e X = Cl; Ln = Tb e X =  $\text{NO}_3$ ), a uma solução aquosa (15 ml, pH ~ 6,0) de ácido 2-hidroxicotínico (278 mg; 2 mmol) e KOH (112 mg; 2 mmol). Após agitação durante 1 h o precipitado obtido foi recristalizado em água, filtrado, lavado com água destilada e seco em exsiccador com sílica gel.

Passados 2 meses, obtiveram-se, a partir das águas-mãe da recristalização dos pós, cristais dos complexos de Eu e Tb, brancos, cujas estruturas foram resolvidas por difração de raios-X de cristal único.

Os valores de análise elementar para cada um dos complexos preparados apresentam-se na Tabela 2.15.

**Tabela 2.15** Dados de análise elementar<sup>a</sup> (%) dos complexos do ácido 2-hidroxicotínico 12-17

Composto	C	N	H
$[\text{Sm}(\text{HnicO})_2(\mu\text{-HnicO})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ <b>12</b>	32,9 (34,0)	6,8 (6,6)	2,6 (3,1)
$[\text{Eu}(\text{HnicO})_2(\mu\text{-HnicO})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$ <b>13</b>	32,8 (35,6)	6,7 (6,9)	3,5 (2,7)
$[\text{Gd}(\text{HnicO})_2(\mu\text{-HnicO})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ <b>14</b>	30,6 (31,0)	5,9 (6,0)	3,1 (3,7)
$[\text{Tb}(\text{HnicO})_2(\mu\text{-HnicO})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1,75\text{H}_2\text{O}$ <b>15</b>	33,1 (34,7)	6,8 (6,8)	2,9 (2,8)
$[\text{Er}(\text{HnicO})_2(\mu\text{-HnicO})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ <b>16</b>	32,2 (32,2)	6,4 (6,3)	3,3 (3,3)
$[\text{Tm}(\text{HnicO})_2(\mu\text{-HnicO})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <b>17</b>	33,8 (33,9)	7,8 (6,6)	2,3 (2,8)

<sup>a</sup> valores calculados entre parênteses

### 2.8.4 Síntese de complexos do ácido 2-aminocotínico, 18-20

Adicionou-se uma solução aquosa (10 ml) de sal do Ln(III) (1 mmol),  $\text{LnX}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Ln = Sm, Eu e X = Cl; Ln = Tb e X =  $\text{NO}_3$ ), a uma solução aquosa (25 ml) de ácido

2-aminonicotínico (552 mg; 4 mmol) e KOH (224 mg; 4 mmol). Após agitação à t.a. durante 1 h, o precipitado branco obtido foi filtrado, lavado com água destilada e seco em exsiccador com sílica gel.

As fórmulas propostas para os complexos de Sm, Eu e Tb são baseadas nos valores de análise elementar que se apresentam na Tabela 2.16.

**Tabela 2.16** Dados de análise elementar<sup>a</sup> (%) dos complexos do ácido 2-aminonicotínico **18-20**

Composto	C	N	H
[Sm(nicNH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ].0,5HnicNH <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O <b>18</b>	33,8 (34,1)	13,5 (13,3)	3,5 (4,0)
[Eu(nicNH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ].8H <sub>2</sub> O <b>19</b>	30,1 (30,6)	12,1 (11,9)	3,4 (4,4)
[Tb(nicNH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ].0,5HnicNH <sub>2</sub> .7H <sub>2</sub> O <b>20</b>	32,6 (32,9)	13,3 (12,8)	3,5 (4,1)

<sup>a</sup> valores calculados entre parênteses

## 2.8.5 Preparação de nanomateriais de SiO<sub>2</sub>

### Método A

Adicionou-se TEOS (0,78 ml; 3,5 mmol) a uma mistura de etanol absoluto (5 ml; 0,08 mol) e água (0,06 g; 3,3 mmol) que permaneceu em repouso à t.a durante 30 minutos. A esta mistura, adicionou-se uma solução de DMSO (1 ml) contendo o complexo [Eu(picOH)<sub>2</sub>(μ-HpicO)(H<sub>2</sub>O)].3H<sub>2</sub>O **7** (14 mg; 16 x 10<sup>-3</sup> mmol) seguida de uma solução de NH<sub>4</sub>OH (25 %, 2 ml). Depois repousou de novo durante 30 minutos à t.a., filtrou-se o colóide **7**/SiO<sub>2</sub>-A, lavou-se abundantemente com água e secou em exsiccador com sílica gel originando nanopartículas compósitas de **7**/SiO<sub>2</sub>-A como um pó branco.

### Método B

A uma mistura de TEOS (0,32 ml; 1,4 mmol) e etanol absoluto (1 ml; 0,02 mol) adicionou-se uma solução de DMSO (0,33 ml) contendo o complexo (ver Tabela 2.17)

seguida de H<sub>2</sub>O (2 ml; 0,11 mol). Esta mistura permaneceu em repouso à t.a. durante alguns dias (8-11) até se formar um gel que depois secou numa estufa à temperatura de 60 °C (2-3 dias) originando peças sólidas incolores e transparentes de material nanocompósito complexo/SiO<sub>2</sub>-B (monolitos).

**Tabela 2.17** Quantidade de complexo utilizada na preparação dos nanomateriais complexo/SiO<sub>2</sub>-B

<b>Complexo</b>	<b>m<sub>complexo</sub> (mg)</b>	<b>n<sub>complexo</sub> (mmol)</b>
[Eu(picOH) <sub>2</sub> (μ-HpicO)(H <sub>2</sub> O)]·3H <sub>2</sub> O <b>7</b>	10,5	16 x 10 <sup>-3</sup>
[Tb(picOH) <sub>2</sub> (μ-HpicO)(H <sub>2</sub> O)]·3H <sub>2</sub> O <b>9</b>	5,0	7,7 x 10 <sup>-3</sup>
[Eu(HnicO) <sub>2</sub> (μ-HnicO)(H <sub>2</sub> O)]·1,25H <sub>2</sub> O <b>13</b>	1,7	2,8 x 10 <sup>-3</sup>
[Tb(HnicO) <sub>2</sub> (μ-HnicO)(H <sub>2</sub> O)]·1,75H <sub>2</sub> O <b>15</b>	1,7	2,7 x 10 <sup>-3</sup>

## 2.9 Referências

- <sup>1</sup> P. C. R. Soares-Santos, H. I. S. Nogueira, V. Félix, M. G. B. Drew, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, T. Trindade, *Inorg. Chem. Commun.*, **2003**, 6, 1234-1238.
- <sup>2</sup> P. C. R. Soares-Santos, H. I. S. Nogueira, V. Félix, M. G. B. Drew, R. Sá Ferreira, L. D. Carlos, T. Trindade, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 100.
- <sup>3</sup> P. C. R. Soares-Santos, H. I. S. Nogueira, J. Rocha, V. Félix, M. G. B. Drew, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, T. Trindade, *Polyhedron*, **2003**, 22/27, 3529-3539.
- <sup>4</sup> S. Paraskewas, *Synthesis*, **1974**, 819.
- <sup>5</sup> K. A. Idriss, M. S. Saleh, H. Sedaira, *Monatsh. Chem.*, **1991**, 122, 507.
- <sup>6</sup> R. W. Green, H. K. Tong, *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, 78, 4896.
- <sup>7</sup> L. Moyne, G. Thomas, *Anal. Chim. Acta*, **1963**, 29, 66.
- <sup>8</sup> L. C. Thompson, *Inorg. Chem.*, **1964**, 3, 1319.
- <sup>9</sup> H. Yoneda, G. R. Chopin, J. L. Bear, A. J. Graffeo, *Inorg. Chem.*, **1965**, 4, 244.
- <sup>10</sup> P. G. Manning, *Can. J. Chem.*, **1966**, 44, 1471.
- <sup>11</sup> J. E. Powell, J. W. Ingemanson, *Inorg. Chem.*, **1968**, 7, 2459.
- <sup>12</sup> K. Bukietynska, G. R. Choppin, *J. Chem. Phys.*, **1970**, 52, 2875.
- <sup>13</sup> A. Anagnostopoulos, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1972**, 34, 1851.
- <sup>14</sup> N. B. Keck, N. J. Hornung, W. G. Bos, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1974**, 36, 1521.
- <sup>15</sup> P. Starynowicz, K. Bukietynska, *Polyhedron*, **1994**, 13, 109.
- <sup>16</sup> P. Starynowicz, K. Bukietynska, *Polyhedron*, **1994**, 13, 113.
- <sup>17</sup> Y. J. Park, B. H. Lee, W. H. Kim, Y. Do, *J. Colloid Interface Sci.*, **1999**, 209, 268.
- <sup>18</sup> N. Öztekin, F. B. Erim, *J. Chromatogr. A*, **2001**, 924, 541.
- <sup>19</sup> B. S. Panigrahi, *J. Alloys Compd.*, **2002**, 334, 228.
- <sup>20</sup> P. Starynowicz, *Acta Cryst.*, **1991**, C47, 32.
- <sup>21</sup> P. Starynowicz, *Acta Cryst.*, **1991**, C47, 294.
- <sup>22</sup> P. Starynowicz, *Acta Cryst.*, **1993**, C49, 1895.
- <sup>23</sup> M. Jian-Fang, H. Ning-Hai, N. Jia-Zuan, *Polyhedron*, **1996**, 15, 1797.
- <sup>24</sup> D. Sendor, M. Hilder, T. Juestel, P. C. Junk, U. Kynast, *New J. Chem.*, **2003**, 27, 1070.
- <sup>25</sup> M. Jian-Fang, J. Zhong-Sheng, N. Jia-Zuan, *Polyhedron*, **1995**, 14, 563.
- <sup>26</sup> A. Shaver, J. B. Ng, D. A. Hall, B. S. Lum, B. I. Posner, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 3109.

- <sup>27</sup> M. Chatterjee, M. Maji, S. Ghosh, T. C. W. Mak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 3641.
- <sup>28</sup> M. Melchior, K. H. Thompson, J. M. Jong, S. J. Rettig, E. Shuter, V. G. Yuen, Y. Zhou, J. H. McNeil, C. Orvig, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 2288.
- <sup>29</sup> D. M. Stearns, W. H. Armstrong, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 5178.
- <sup>30</sup> M. A. S. Goher, M. A. M. Abu-Youssef, F. A. Mautner, *Polyhedron*, **1996**, 15, 453.
- <sup>31</sup> M. F. Perpiñán, L. Ballester, A. Santos, A. Monge, C. Ruiz-Valero, E. G. Puebla, *Polyhedron*, **1987**, 6, 1523.
- <sup>32</sup> F. Bottomley, E. Hahn, J. Pickardt, H. Schumann, M. Mukaida, H. Kakihana, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1985**, 2427.
- <sup>33</sup> H. Jin, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 2159.
- <sup>34</sup> J. G. Leipoldt, S. S. Basson, A. Roodt, I. M. Potgieter, *Transition Met. Chem.*, **1986**, 11, 323.
- <sup>35</sup> A. Dar, K. Moss, S. M. Cottrill, R. V. Parish, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, B. Beagley, J. Sandbank, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 1907.
- <sup>36</sup> F. A. Mautner, M. A. M. Abu-Youssef, A. S. Goher, *Polyhedron*, **1997**, 16, 235.
- <sup>37</sup> X. Fan, F. Wang, X. Lv, M. Wang, J. Qiu, Y. Kawamoto, *Mater. Chem. Phys.*, **2003**, 82, 38.
- <sup>38</sup> Kirpal, *Monastsh. Chem.*, **1908**, 29, 231.
- <sup>39</sup> R. B. Arnold, A. W. Johnson, A. B. Mauger, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 4466.
- <sup>40</sup> J. T. Sheehan, *J. Org. Chem.*, **1966**, 31, 636.
- <sup>41</sup> M. S. Abu-Bakr, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **1993**, 58, 231.
- <sup>42</sup> M. Saleh, K. A. Idriss, M. S. Abu-Bakr, E. Y. Hashem, *Analyst*, **1992**, 117, 1003.
- <sup>43</sup> E. Kiss, K. Petrohán, D. Sanna, E. Garriba, E. Micera, T. Kiss, *Polyhedron*, **2000**, 19, 55.
- <sup>44</sup> A. K. W. Stephens, C. Orvig, *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, 273, 47.
- <sup>45</sup> V. B. Di Marco, A. Tapparo, A. Dolmella, G. G. Bombi, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 357, 135.
- <sup>46</sup> S. M. O. Quintal, H. I. S. Nogueira, H. M. Carapuça, V. Félix, M. G. B. Drew, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 3196.

- <sup>47</sup> S. M. O. Quintal, H. I. S. Nogueira, V. Félix, M. G. B. Drew, *New J. Chem.*, **2000**, 24, 511.
- <sup>48</sup> S. Gatto, T. I. A. Gerber, G. Bandoli, J. Perils, J. G. H. Preez, *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, 269, 235.
- <sup>49</sup> E. Kiss, A. Bényei, T. Kiss, *Polyhedron*, **2003**, 22, 27.
- <sup>50</sup> L. R. Fiebel, P. E. Spoerri, *J. Am. Chem. Soc.*, **1948**, 70, 3908.
- <sup>51</sup> A. Tinschert, A. Keiner, K. Heinzmann, A. Tschech, *Arch. Microbiol.*, **1997**, 168, 355.
- <sup>52</sup> P. C. Zachariadis, S. K. Hadjikakou, N. Hadjiliadis, A. Michaelides, S. Skoulika, Y. Ming, Y. Xiaolin, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, 343, 361.
- <sup>53</sup> R. A. Chupakhina, V. V. Serebrennikov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1962**, 1406.
- <sup>54</sup> R. A. Chupakhina, V. V. Serebrennikov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1963**, 665.
- <sup>55</sup> J. W. Moore, M. D. Glick, W. A. Backer, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 1858.
- <sup>56</sup> J. Kay, J. W. Moore, M. D. Glick, *Inorg. Chem.*, **1972**, 11, 2818.
- <sup>57</sup> M.-L. Hu, *Z. Kristallogr.*, **2003**, 218, 1.
- <sup>58</sup> B. Yan, H.-j. Zhang, S.-b. Wang, J.-z. Ni, *J. Photochem. Photob. A*, **1998**, 112, 231.
- <sup>59</sup> R. Bertani, G. G. Bombi, A. Tapparo, *Rapid Commun. Mass Spect.*, **1999**, 13, 1878.
- <sup>60</sup> V. B. Di Marco, A. Tapparo, G. G. Bombi, *Ann. Chim-Rome*, **1999**, 89, 535.
- <sup>61</sup> K. A. Idriss, M. S. Saleh, E. Y. Hashem, *Bull. Pol. Ac. Sci.*, **1995**, 43, 67.
- <sup>62</sup> M. S. Saleh, *J. Indian Chem. Soc.*, **1993**, 70, 202.
- <sup>63</sup> S. M. O. Quintal, H. I. S. Nogueira, V. Félix, M. G. B. Drew, *Polyhedron*, **2002**, 21, 2783.
- <sup>64</sup> S. Chattopadhyay, P. E. Fanwick, R. A. Walton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2003**, 18, 3617.
- <sup>65</sup> C. D. Hurd, V. G. Bethune, *J. Org. Chem.*, **1970**, 35, 1471.
- <sup>66</sup> A. J. Dobson, R. E. Gerkin, *Acta Cryst.*, **1997**, C53, 1427.
- <sup>67</sup> J. H. K. Yip, R. Feng, J. J. Vittal, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 3586.
- <sup>68</sup> X. Xu, S. L. James, D. M. P. Mingos, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3783.
- <sup>69</sup> Á. García-Raso, J. J. Fiol, A. López-Zafra, A. Cabrero, I. Mata, E. Molins, *Polyhedron*, **1999**, 18, 871.

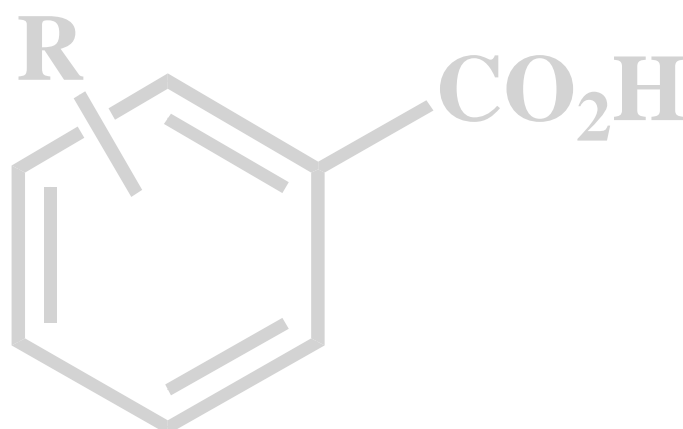


- <sup>70</sup> A. Luque, J. Sertucha, L. Lezama, T. Rojo, P. Román, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 847.
- <sup>71</sup> V. C. Gibson, C. Redshaw, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 3207.
- <sup>72</sup> R. Murugavel, V. Karambelkar, G. Anantharaman, M. G. Walawalkar, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 1381.
- <sup>73</sup> C. S. Branch, J. Lewinski, I. Justyniak, S. G. Bott, J. Lipkowski, A. R. Barron, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 1253.
- <sup>74</sup> S. M. O. Quintal, Tese de Doutorado, Universidade de Aveiro, **2002**.
- <sup>75</sup> A. F. Wells, “*Structural Inorganic Chemistry*”, Clarendon Press, Oxford, **1984**, 78-79.
- <sup>76</sup> F. H. Allen and O. Kennard, *Chemical Design Automation News*, **1993**, 8, 31.
- <sup>77</sup> S. Chattopadhyay, S. K. Brahma, *Spectrochim. Acta*, **1993**, 49A, 589.
- <sup>78</sup> H. H. Przybylinska, W. Jantsch, Y. Suprun-Belevitch, M. Stepikhova, L. Palmetshofer, G. Hendorfer, A. Kozanecki, R. J. Wilson, B. J. Sealy, *Phys. Rev. B*, **1996**, 54, 2532.
- <sup>79</sup> A. Polman, *J. Appl. Phys.*, **1997**, 82, 1.
- <sup>80</sup> J. P. Rainho, M. Pillinger, L. D. Carlos, S. J. L. Ribeiro, R. M. Almeida, J. Rocha, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 1162.
- <sup>81</sup> C. F. Edwards, W. P. Griffith, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 3813.
- <sup>82</sup> K. M. Mukherjee, T. N. Misra, *J. Raman Spectrosc.*, **1996**, 27, 595.
- <sup>83</sup> P. A. P. Lourido, J. A. G. Vásquez, J. Romero, M. S. Louro, A. Sousa, Q. Chen, Y. Chang, J. Zubietta, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 2047.
- <sup>84</sup> S. Banerji, R. E. Byrne, S. E. Livingstone, *Trans. Met. Chem.*, **1982**, 7, 5.
- <sup>85</sup> E. C. Constable, S. M. Elder, C. A. Palmer, P. R. Raithby, D. A. Tocher, *Inorg. Chim. Acta*, **1996**, 252, 281.
- <sup>86</sup> S. Jockusch, G. Dedola, G. Lem, N. J. Turro, *J. Phys. Chem.*, **1999**, 103, 9126.
- <sup>87</sup> K. Ray, A. Shanzer, D. H. Waldeck, R. Naaman, *Phys. Rev. B*, **1999**, 60, 13347.
- <sup>88</sup> O. L. Malta, F. R. Gonçalves e Silva, *Spectrochim. Acta, Part A*, **1998**, 54, 593.
- <sup>89</sup> W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.*, **1968**, 26, 62.
- <sup>90</sup> H. Li, S. Inoue, K.-i. Machida, G.-y. Adachi, *Chem Mater.*, **1999**, 11, 3171.
- <sup>91</sup> R. K. Iler, “*The Chemistry of Silica*”, Wiley-Interscience, USA, **1979**.

# Capítulo 3

---

## Complexos de lantanídeos com derivados do ácido benzóico



## Capítulo 3 - Complexos de lantanídeos com derivados do ácido benzóico

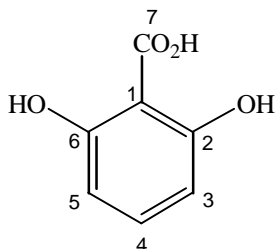
3.1 Introdução .....	89
3.1.1 Ácido 2,6-dihidroxibenzóico .....	89
3.1.2 Ácido antranílico .....	90
3.1.3 Ácido tio-salicílico .....	92
3.2 Complexos do ácido 2,6-dihidroxibenzóico .....	92
3.2.1 Métodos de síntese .....	92
3.2.2 Estruturas cristalinas .....	93
<i>Estruturas cristalinas de <math>[^n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Ln}(2,6\text{-Hdhb})_5(\text{H}_2\text{O})_2]</math>, <b>1-3</b></i> .....	93
<i>Estrutura cristalina de <math>[^n\text{Bu}_4\text{N}][2,6\text{-Hdhb}]\cdot(2,6\text{-H}_2\text{dhb})</math>, <b>4</b></i> .....	97
3.2.3 Caracterização por espectroscopia vibracional e RMN .....	99
3.2.4 Estudos de luminescência .....	102
3.3 Complexos do ácido antranílico .....	107
3.3.1 Métodos de síntese .....	107
3.3.2 Caracterização por espectroscopia vibracional .....	107
3.3.3 Estudos de fotoluminescência .....	109
3.4 Complexos do ácido tio-salicílico .....	110
3.4.1 Métodos de síntese .....	110
3.4.2 Caracterização por espectroscopia vibracional .....	111
3.4.3 Estudos de fotoluminescência .....	113
3.5 Aplicação em nanomateriais fotoluminescentes .....	114
3.5.1 Materiais baseados no complexo de Eu com o ácido 2,6-dihidroxibenzóico ...	114
3.6 Conclusões .....	116
3.7 Parte experimental .....	119
3.7.1 Síntese de complexos do ácido 2,6-dihidroxibenzóico, <b>1-3</b> e <b>5</b> .....	119
<i>Preparação de <math>[^n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Ln}(2,6\text{-Hdhb})_5(\text{H}_2\text{O})_2]</math>, <b>1-3</b></i> .....	119
<i>Preparação de <math>[\text{Tb}(2,6\text{-Hdhb})_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}</math>, <b>5</b></i> .....	119
3.7.2 Síntese de complexos do ácido antranílico, <b>6-8</b> .....	120
3.7.3 Síntese de complexos do ácido tio-salicílico, <b>9-11</b> .....	121
3.7.4 Preparação de nanomateriais de $\text{SiO}_2$ .....	121
3.8 Referências .....	122

O terceiro capítulo dedica-se à síntese e caracterização estrutural de complexos de lantanídeos(III) com derivados do ácido benzóico, designadamente os ácidos 2,6-dihidroxibenzóico,<sup>1-3</sup> antranílico e tio-salicílico. Investigaram-se os modos de coordenação destes ligandos impostos pelos diferentes grupo substituintes ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$  ou  $-\text{SH}$ ) em posição *orto* relativamente ao grupo carboxilo. A selecção destes ligandos prende-se com a escassez de resultados publicados ao nível da caracterização estrutural e das propriedades de luminescência destes complexos.

### 3.1 Introdução

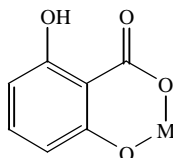
#### 3.1.1 Ácido 2,6-dihidroxibenzóico

O ácido 2,6-dihidroxibenzóico (2,6-H<sub>2</sub>dhb), Figura 3.1, é um derivado do ácido benzóico por substituição de dois átomos de hidrogénio pelos grupos hidroxilo em posição adjacente ao grupo carboxilo (posições 2 e 6) e foi sintetizado por Mauthner<sup>4</sup> em 1930.



**Figura 3.1** Ácido 2,6-dihidroxibenzóico e o sistema de numeração adoptado.

A coordenação deste ligando a centros metálicos pode ocorrer através dos átomos de O dos dois grupos hidroxilo desprotonados; através dos átomos de O do grupo carboxilato de forma monodentada, bidentada ou em ponte; ou através dos átomos de O de um grupo hidroxilo e do grupo carboxilo desprotonados (2,6-dhb<sup>2-</sup>), formando um quelato-*OO* constituído por um anel de 6 átomos (coordenação tipo salicilato, Figura 3.2).

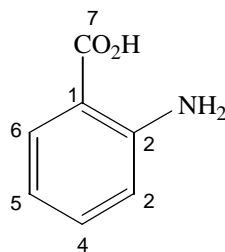


**Figura 3.2** Modo de coordenação do ácido 2,6-dihidroxibenzóico em quelato-*OO*.

O ácido 2,6-dihidroxibenzóico tem sido utilizado na coordenação a iões lantanídeo(III),<sup>5-8</sup> porém as propriedades de luminescência destes complexos não foram investigadas. Na primeira referência a complexos de  $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$  e  $Gd^{3+}$  com o ácido 2,6-dihidroxibenzóico, em 1975, é sugerida a estequiometria de 1:3 e são apresentados os dados de absorção no UV/Vis para os complexos dissolvidos em metanol e em etanol juntamente com os dados de espectroscopia de absorção no infravermelho.<sup>5</sup> Cerca de duas décadas depois, Brzyska e colaboradores prepararam a série completa (excepto  $Pm^{3+}$ ) de complexos de lantanídeos com este ligando.<sup>6,7</sup> Para os complexos da série  $La^{3+}$ - $Eu^{3+}$  é sugerida a fórmula geral  $[Ln(2,6-Hdhb)_3] \cdot nH_2O$  ( $n = 4$ ,  $Ln = La^{3+}$ - $Sm^{3+}$ ;  $n = 6$ ,  $Eu^{3+}$ ),<sup>6</sup> e para os complexos da série  $Gd^{3+}$ - $Lu^{3+}$  e  $Y^{3+}$  é proposta a fórmula geral  $[Ln(2,6-Hdhb)_3(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ .<sup>7</sup> No ano seguinte (1999), Glowiak *et al.*<sup>8</sup> determinaram as estruturas cristalinas dos complexos de  $Tb^{3+}$  e  $Ho^{3+}$  com o ácido 2,6-dihidroxibenzóico, confirmando a fórmula geral  $[Ln(2,6-Hdhb)_3(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$  proposta anteriormente. Estes dois complexos são isoestruturais e a sua estrutura cristalina mostra dois ligandos 2,6-dihidroxibenzoato coordenados ao ião lantanídeo de modo monodentado, através de um dos átomos de O do grupo carboxilato, um terceiro ligando coordenado de modo bidentado, através dos dois átomos de O do grupo carboxilato, e quatro moléculas de água completam a esfera de coordenação (número de coordenação 8).<sup>8</sup> Encontram-se descritas na literatura estruturas cristalinas para complexos de metais do bloco *d* com o ácido 2,6-dihidroxibenzóico,  $Re(V)$ ,<sup>9</sup>  $Cu(II)$ <sup>10</sup> e  $Ag(I)$ ,<sup>11</sup> onde a coordenação ocorre, respectivamente, em quelato-*OO*,<sup>9</sup> através de um dos átomos de O do grupo carboxilato<sup>10</sup> e através dos átomos de O do grupo carboxilato de modo monodentado e bidentado.<sup>11</sup>

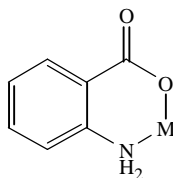
### 3.1.2 Ácido antranílico

O ácido antranílico (Hant), Figura 3.3, designação vulgar do ácido 2-aminobenzóico, é um derivado do ácido benzóico por substituição de um átomo de hidrogénio pelo grupo amino em posição adjacente ao grupo carboxilo e foi sintetizado pela primeira vez em 1954 por Smith.<sup>12</sup>



**Figura 3.3** Ácido antranílico e o sistema de numeração adotado.

Este ligando, quando desprotonado ( $\text{ant}^-$ ), pode coordenar a centros metálicos através dos átomos de O do grupo grupo carboxilato (de forma monodentada, bidentada ou em ponte), através do átomo de N, ou através do átomo de N e de um dos átomos de O, formando um quelato-*NO* constituído por um anel de 6 átomos (Figura 3.4).



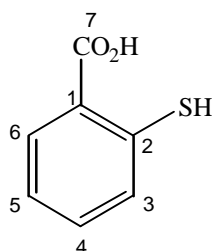
**Figura 3.4** Modo de coordenação do ácido antranílico em quelato-*NO*.

No complexo  $[\text{Eu}(\text{ant})_3\text{bipy}]\text{bipy}$ , o ligando antranilato coordena através dos átomos de O do grupo carboxilato, de forma bidentada e em ponte, e o ligando bipy coordena através dos dois átomos de N.<sup>13</sup> A coordenação através de um átomo de O do grupo carboxilato, de forma monodentada, observa-se no complexo do ácido antranílico com  $\text{Zn(II)}$ .<sup>14</sup> O modo de coordenação em quelato-*NO* é encontrado em complexos do ácido antranílico com  $\text{Mo(VI)}$ ,<sup>15</sup>  $\text{Al(III)}$ <sup>16</sup> e  $\text{Ba(II)}$ .<sup>17</sup> Este modo de coordenação pode ocorrer mediante desprotonação<sup>15</sup> ou sem desprotonação do grupo amino.<sup>16,17</sup>

Arnaud e Georges,<sup>18</sup> investigaram a luminescência do  $\text{Tb}^{3+}$  em meio aquoso na presença de derivados do ácido benzóico, 2- e 4-hidroxibenzóico e 2- e 4-aminobenzóico, tendo verificado que a intensidade da luminescência é apreciavelmente intensificada quando os grupos OH ou  $\text{NH}_2$  se encontram na posição *orto*. A determinação da presença de metilantranilato em amostras alimentares pode ser feita através da luminescência do  $\text{Tb}^{3+}$  detectada quando a hidrólise do metilantranilato origina o ácido antranílico, que forma um quelato com o  $\text{Tb(III)}$ .<sup>19</sup>

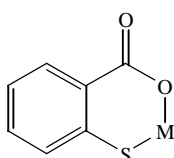
### 3.1.3 Ácido tio-salicílico

O ácido tio-salicílico ( $\text{H}_2\text{salS}$ ), Figura 3.5, ou ácido 2-mercaptobenzóico, é um derivado do ácido benzóico por substituição de um átomo de hidrogénio pelo grupo tiol em posição adjacente ao grupo carboxilo.



**Figura 3.5** Ácido tio-salicílico e o sistema de numeração adoptado.

Em complexos de metais do bloco *d*, o modo de coordenação do ácido tio-salicílico, desprotonado ( $\text{salS}^{2-}$ ), evidenciado pelas estruturas cristalinas dos complexos  $\text{Ni(II)}$ ,<sup>20</sup>  $\text{Re(V)}$ <sup>21</sup> e  $\text{Pt(II)}$ <sup>20-23</sup> é em quelato-*OS*, formando um anel constituído por 6 átomos (Figura 3.6). O modo de coordenação através do átomo de S foi encontrado nos complexos  $[\text{Ag}(\text{HsalS})(\text{PPh}_3)_3]$  e  $[\text{Au}(\text{HsalS})(\text{PPh}_3)]$ .<sup>24</sup>



**Figura 3.6** Modo de coordenação do ácido tio-salicílico em quelato-*OS*.

## 3.2 Complexos do ácido 2,6-dihidroxibenzóico

### 3.2.1 Métodos de síntese

Foram obtidos novos complexos de lantanídeos  $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Ln}(\text{2,6-Hdhb})_5(\text{H}_2\text{O})_2]$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}$  **1**,  $\text{Eu}$  **2**,  $\text{Tb}$  **3**) por precipitação a partir de soluções aquosas contendo nitrato do lantanídeo, ácido 2,6-dihidroxibenzóico, hidróxido de potássio e cloreto de tetrabutílamónio. A evaporação lenta do solvente a partir das águas-mãe deu origem a

cristais dos complexos **1-3** (brancos), adequados a difracção de raios-X de cristal único, seguidos da cristalização de  $[\text{Bu}_4\text{N}][2,6\text{-Hdhb}]\cdot(2,6\text{-H}_2\text{dhb})$  **4** (avermelhados).

Sintetizou-se ainda o complexo  $[\text{Tb}(2,6\text{-Hdhb})_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  **5**, seguindo o método descrito na literatura,<sup>6-8</sup> com o objectivo de investigar as suas propriedades de luminescência e compará-las com as do complexo **3**. As principais diferenças entre os métodos de síntese utilizados na preparação dos complexos **1-3** relativamente à do complexo **5** dizem respeito à base utilizada (KOH para **1-3**, em vez de amónia para **5**), ao pH das soluções de partida (pH = 3 para **1-3**, em vez de pH = 5 para **5**) e à necessidade de adicionar sal de tetrabutylamónio para a precipitação dos complexos **1-3**. Prepararou-se ainda o sal de tetrabutylamónio do ácido 2,6-dihidroxibenzóico,  $[\text{Bu}_4\text{N}][2,6\text{-Hdhb}]$ , para comparar os desvios observados na espectroscopia vibracional dos complexos relativamente ao sal do ligando.

### 3.2.2 Estruturas cristalinas

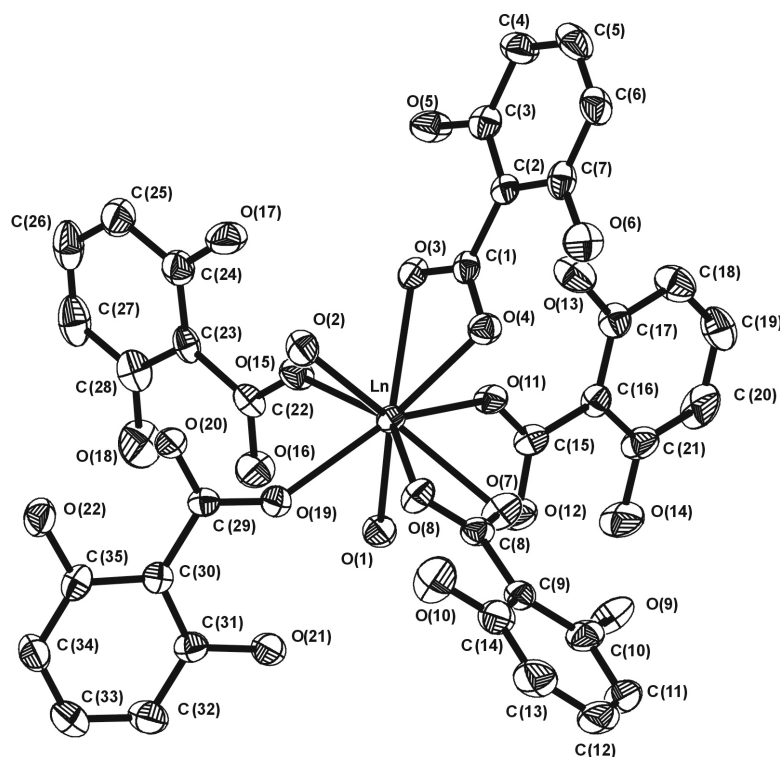
#### *Estruturas cristalinas de $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Ln}(2,6\text{-Hdhb})_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ , **1-3***

A difracção de raios-X de cristal único mostrou que os complexos de Sm, Eu e Tb com o ácido 2,6-dihidroxibenzóico **1-3** são isoestruturais,  $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Ln}(2,6\text{-Hdhb})_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

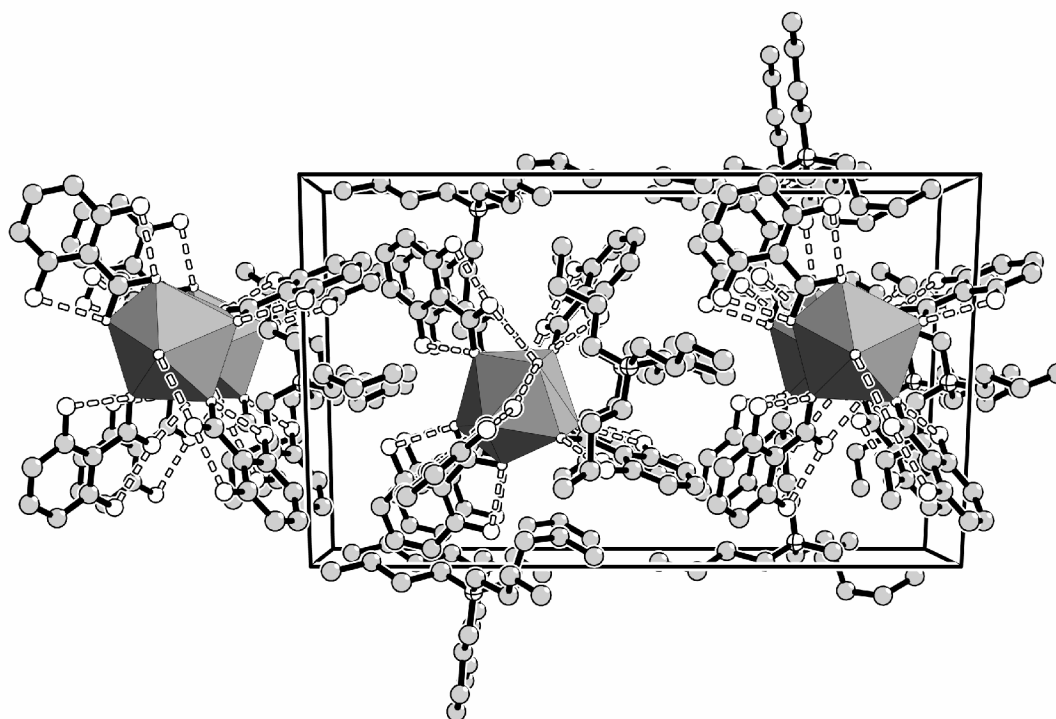
Os compostos cristalizam num grupo espacial quiral (e, consequentemente, não-centrossimétrico), contêm um centro metálico coordenado a cinco ligandos 2,6-Hdhb<sup>-</sup> e a duas moléculas de água, numa geometria que pode ser descrita como um prisma trigonal distorcido. A estrutura cristalina dos complexos **1-3** é constituída por uma unidade assimétrica composta pelo anião  $[\text{Ln}(2,6\text{-Hdhb})_5(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  e pelo catião  $(\text{Bu}_4\text{N})^+$ .

Na Figura 3.7 apresenta-se o diagrama de ORTEP do complexo aniónico  $[\text{Ln}(2,6\text{-Hdhb})_5(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  e na Figura 3.8 mostra-se o empacotamento cristalino de  $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Ln}(2,6\text{-Hdhb})_5(\text{H}_2\text{O})_2]$  quando se observa a estrutura cristalina ao longo do eixo *a*. Na Tabela 3.1 e na Tabela 3.2 apresentam-se, respectivamente, os comprimentos de ligação e os ângulos de ligação mais relevantes na esfera de coordenação do catião  $\text{Ln}^{3+}$ .





**Figura 3.7** Diagrama de ORTEP do complexo aniônico  $[\text{Ln}(2,6\text{-Hdhb})_5(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ ; os átomos estão representados com elipsóides térmicos com probabilidade de 50 % e omitiram-se os átomos de hidrogénio.



**Figura 3.8** Representação por poliedros do empacotamento cristalino de  $[\text{nBu}_4\text{N}]_2[\text{Ln}(2,6\text{-Hdhb})_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ , ao longo do eixo  $a$ ; ligações de hidrogénio representadas a tracejado.

**Tabela 3.1** Comprimentos (Å) de ligação na esfera de coordenação dos complexos **1-3**.

	Ln=Sm(III) <b>1</b>	Ln=Eu(III) <b>2</b>	Ln=Tb(III) <b>3</b>
Ln-O(1)	2,464(3)	2,448(3)	2,419(3)
Ln-O(2)	2,446(3)	2,438(3)	2,407(3)
Ln-O(3)	2,531(4)	2,519(3)	2,506(4)
Ln-O(4)	2,526(3)	2,509(3)	2,486(3)
Ln-O(7)	2,473(3)	2,462(3)	2,448(3)
Ln-O(8)	2,552(4)	2,537(3)	2,515(5)
Ln-O(11)	2,455(3)	2,445(3)	2,422(3)
Ln-O(15)	2,377(3)	2,367(3)	2,326(3)
Ln-O(19)	2,433(3)	2,421(3)	2,401(3)

**Tabela 3.2** Ângulos (°) de ligação na esfera de coordenação dos complexos **1-3**.

	Ln=Sm(III) <b>1</b>	Ln=Eu(III) <b>2</b>	Ln=Tb(III) <b>3</b>
O(1)-Ln-O(2)	135,60(10)	135,60(10)	136,17(11)
O(1)-Ln-O(3)	131,52(11)	131,39(12)	131,88(13)
O(1)-Ln-O(7)	70,86(10)	71,19(12)	71,00(12)
O(1)-Ln-O(11)	73,11(10)	73,29(11)	73,60(11)
O(1)-Ln-O(15)	77,32(10)	77,37(12)	77,78(12)
O(1)-Ln-O(19)	66,57(10)	66,50(11)	66,60(11)
O(2)-Ln-O(3)	73,47(12)	73,05(12)	73,13(14)
O(2)-Ln-O(8)	82,01(12)	81,86(13)	81,28(15)
O(2)-Ln-O(11)	142,95(11)	142,46(11)	142,37(13)
O(2)-Ln-O(15)	79,90(11)	80,03(12)	80,33(13)
O(2)-Ln-O(19)	71,47(11)	71,85(11)	71,62(12)

Todos os ligandos 2,6-Hd<sup>-</sup> coordenam ao íon Ln<sup>3+</sup> através dos átomos de O do grupo carboxilato (Ln-O<sub>carboxilo</sub> 2,377(3)-2,552(4) (Sm), 2,367(3)-2,537(3) (Eu) e 2,326(3)-2,515(5) Å (Tb)), dois de forma bidentada e três de forma monodentada, que juntamente com duas moléculas de água (Ln-O<sub>água</sub> 2,446(3) e 2,464(3) (Sm), 2,438(3) e 2,448(3) (Eu) e 2,407(3) e 2,419(3) Å (Tb)) perfazem o número de coordenação 9. Apesar de existirem três aniões carboxilato que coordenam de forma monodentada e dois que coordenam de forma bidentada, todas as ligações C-O são equivalentes nos

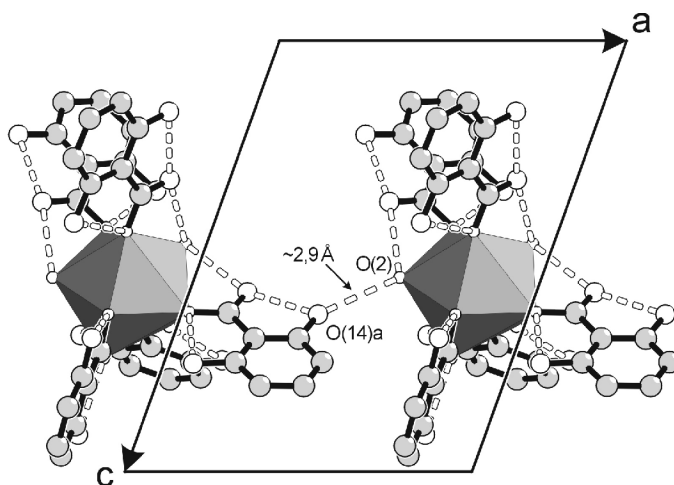
cinco aniões carboxilato com distâncias na gama 1,26-1,28 Å; isto pode ser devido à presença de fortes ligações de hidrogénio com moléculas de água (Tabela 3.3).<sup>25</sup>

Nestes complexos existe uma rede formada por ligações de hidrogénio de média intensidade entre os átomos de O da molécula de água O(2) e o grupo hidroxilo O(14)<sup>a</sup> pertencente ao complexo  $[\text{Ln}(\text{2,6-Hdhb})_5(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  vizinho,  $(\text{O}(2)\cdots\text{O}(14))^a \sim 2,9 \text{ Å}$ , Tabela 3.3, levando à formação de uma cadeia supramolecular ao longo do eixo *a* (Figura 3.9). Além disso, cada grupo hidroxilo está envolvido em ligações de hidrogénio fortes com átomos de O vizinhos dos grupos carboxilo (Tabela 3.3).

**Tabela 3.3** Distâncias (Å) e ângulos (°) entre átomos dadores (D) e aceitadores (A) das ligações de hidrogénio nos complexos **1-3**.

	Ln=Sm(III) <b>1</b>		Ln=Eu(III) <b>2</b>		Ln=Tb(III) <b>3</b>	
D...A	(D...A)	(D-H...A)	(D...A)	(D-H...A)	(D...A)	(D-H...A)
O(1)···O(12)	2,644(4)	159(5)	2,646(5)	134(10)	2,642(5)	161(5)
O(1)···O(16)	2,725(5)	157(5)	2,715(5)	152(10)	2,713(5)	165(5)
O(2)···O(20)	2,726(4)	155(5)	2,727(5)	161(9)	2,712(5)	159(5)
O(2)···O(14) <sup>a</sup>	2,907(4)	155(4)	2,905(4)	160(8)	2,954(5)	162(4)
O(5)···O(3)	2,553(5)	147(5)	2,544(6)	148(5)	2,553(6)	148(5)
O(6)···O(4)	2,591(4)	147(5)	2,595(5)	148(5)	2,594(4)	148(5)
O(9)···O(7)	2,552(5)	148(5)	2,547(5)	148(5)	2,540(5)	148(5)
O(10)···O(8)	2,573(5)	146(5)	2,576(6)	146(5)	2,561(7)	148(5)
O(13)···O(11)	2,572(4)	146(5)	2,570(5)	147(5)	2,569(5)	146(5)
O(14)···O(12)	2,510(4)	149(5)	2,509(4)	149(5)	2,517(5)	149(5)
O(17)···O(15)	2,547(4)	147(5)	2,538(5)	146(5)	2,563(5)	146(5)
O(18)···O(16)	2,512(5)	148(5)	2,508(5)	149(5)	2,522(5)	148(5)
O(21)···O(19)	2,584(4)	146(5)	2,591(5)	145(5)	2,594(5)	146(5)
O(22)···O(20)	2,528(4)	148(5)	2,527(5)	148(5)	2,534(5)	148(5)

Simetria usada para gerar átomos equivalentes: <sup>a</sup> *x*-*I*, *y*, *z*.

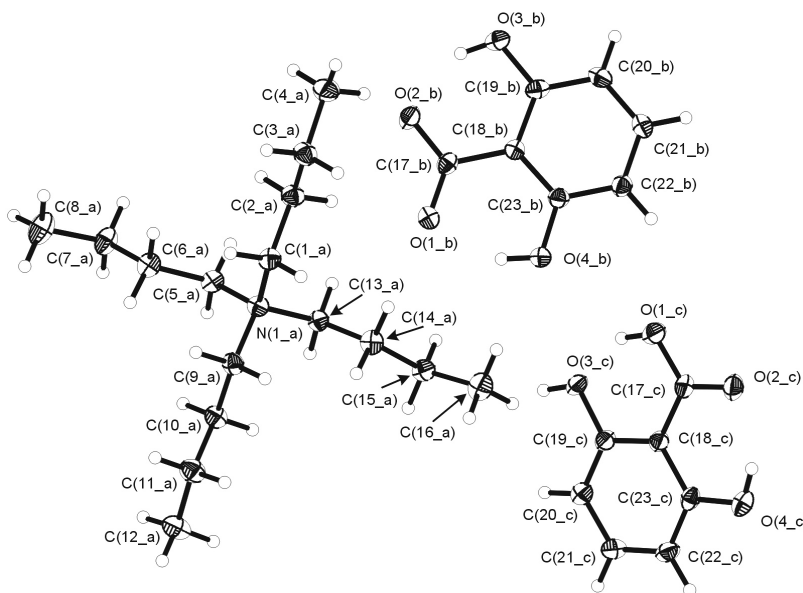


**Figura 3.9** Representação por poliedros mostrando as ligações de hidrogênio (tracejado) entre complexos vizinhos,  $[\text{Ln}(2,6\text{-Hdhb})_5(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ , ao longo do eixo *b*.

#### *Estrutura cristalina de $[\text{Bu}_4\text{N}][2,6\text{-Hdhb}]\cdot(2,6\text{-H}_2\text{dhb})$ , **4***

Numa segunda fase de cristalização dos complexos **1-3**, obteve-se um produto secundário na forma de cristais avermelhados, que revelaram não possuir o centro metálico, e cuja estrutura será descrita de seguida.

A estrutura cristalina de  $[\text{Bu}_4\text{N}][2,6\text{-Hdhb}]\cdot(2,6\text{-H}_2\text{dhb})$  **4** contém, na sua unidade assimétrica, doze espécies independentes: quatro catiões  $(\text{Bu}_4\text{N})^+$ , quatro aniões 2,6-Hdhb<sup>-</sup> e quatro moléculas 2,6-H<sub>2</sub>dhb. Na Figura 3.10 apresenta-se um quarto da sua unidade



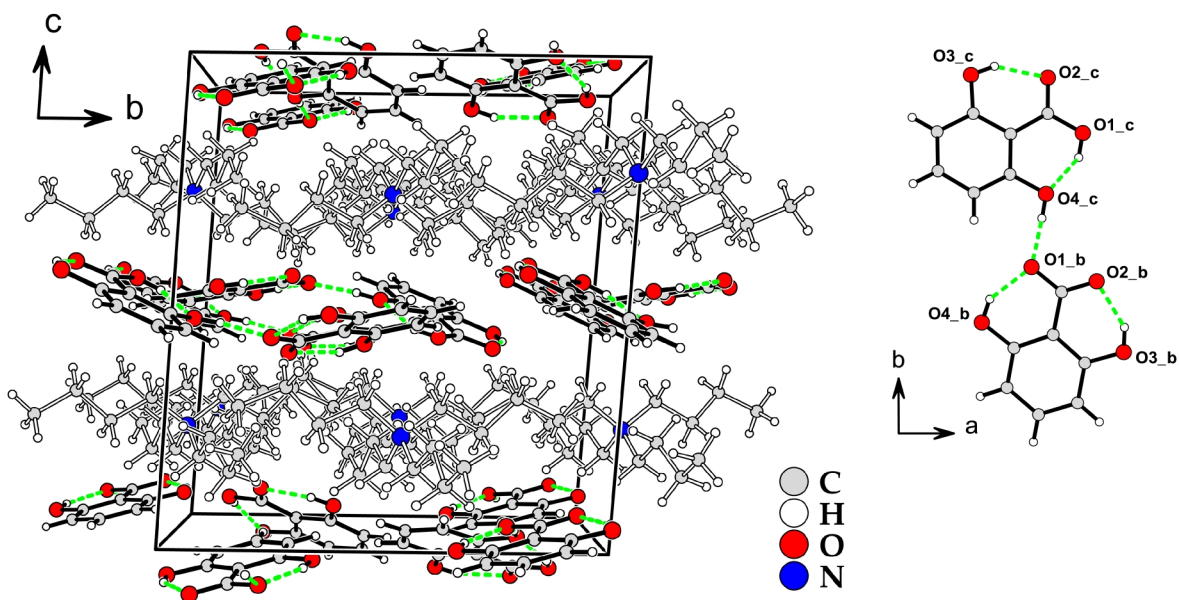
**Figura 3.10** Diagram de ORTEP de uma fracção da unidade assimétrica de  $[\text{Bu}_4\text{N}][2,6\text{-Hdhb}]\cdot(2,6\text{-H}_2\text{dhb})$ **4**; os átomos estão representados com elipsóides térmicos com probabilidade de 30 %.

assimétrica e na Tabela 3.4 encontram-se as dimensões das ligações de hidrogénio existentes no composto **4**. Os catiões  $(^n\text{Bu}_4\text{N})^+$  formam, no plano  $ab$ , uma camada carregada positivamente que alterna com outra camada, na direcção  $c$ , carregada negativamente formada por  $[(2,6\text{-Hdhb})(2,6\text{-H}_2\text{dhb})]_n^{n-}$ , Figura 3.11.

**Tabela 3.4** Distâncias (Å) e ângulos (°) entre átomos dadores (D) e aceitadores (A) das ligações de hidrogénio no composto **4**, D-H = 0,84 Å.

D-H...A	Distâncias (Å)		Ângulo (°)
	H...A	D...A	D-H...A
O3_5-H3_5 ... O2_5	1,78	2,521(3)	147
O4_5-H4_5 ... O1_5	1,81	2,551(3)	146
O3_6-H3_6 ... O2_6	1,78	2,535(3)	148
O4_6-H4_6 ... O1_6	1,78	2,525(3)	148
O3_7-H3_7 ... O2_7	1,80	2,551(3)	147
O4_7-H4_7 ... O1_7	1,79	2,537(3)	147
O3_8-H3_8 ... O2_8	1,77	2,525(3)	148
O4_8-H4_8 ... O1_8	1,81	2,555(3)	148
O1_9-H1_9 ... O4_9	1,83	2,561(3)	145
O3_9-H3_9 ... O2_9	1,79	2,541(3)	148
O1_10-H1_10 ... O4_10	1,80	2,545(3)	146
O3_10-H3_10 ... O2_10	1,81	2,552(3)	147
O4_10-H4_10 ... O1_7 <sup>a</sup>	1,67	2,508(3)	175
O1_11-H1_11 ... O3_11	1,80	2,558(3)	149
O3_11-H3_11 ... O2_5 <sup>b</sup>	1,71	2,542(3)	173
O4_11-H4_11 ... O2_11	1,80	2,544(3)	147
O1_12-H1_12 ... O3_12	1,79	2,545(3)	149
O3_12-H3_12 ... O1_6	1,69	2,521(3)	170
O4_12-H4_12 ... O2_12	1,80	2,547(3)	147

Simetria usada para gerar átomos equivalentes: <sup>a</sup> 1+x, y-1, z; <sup>b</sup> x, 1+y, z.



**Figura 3.11** Empacotamento cristalino de  $[n\text{Bu}_4\text{N}][2,6\text{-Hdhb}]\cdot(2,6\text{-H}_2\text{dhb})$  **4**, ao longo do eixo *a* (esquerda). Detalhe de  $[(2,6\text{-Hdhb})(2,6\text{-H}_2\text{dhb})]^{n-}$  com ligações de hidrogénio representadas a verde (direita).

### 3.2.3 Caracterização por espectroscopia vibracional e RMN

Na Tabela 3.5 apresentam-se as bandas selecionadas dos espectros de absorção no IV e de difusão de Raman, do ácido 2,6-dihidroxibenzóico, do respectivo sal de tetrabutilamónio,  $[n\text{Bu}_4\text{N}][2,6\text{-Hdhb}]$ , dos seus complexos de lantanídeos **1-3** e do composto **4**. As atribuições das bandas foram efectuadas com base em dados existentes na literatura.<sup>9,26</sup>

Observa-se uma banda larga nos espectros de IV de  $[n\text{Bu}_4\text{N}][2,6\text{-Hdhb}]$  e dos compostos **1-4**, com o máximo na região  $3475\text{-}3419\text{ cm}^{-1}$ , atribuída às elongações das ligações O–H dos grupos hidroxilo (a  $3478\text{ cm}^{-1}$  no ligando) e às moléculas de água coordenadas ao centro metálico no caso dos complexos. A deformação correspondente,  $\delta(\text{OH})$ , é observada a  $1351\text{ cm}^{-1}$  no ligando e no composto **4**, a  $1345\text{ cm}^{-1}$  no sal de tetrabutilamónio e a  $1355\text{ cm}^{-1}$  nos complexos. Nos espectros de IV e de Raman de 2,6- $\text{H}_2\text{dhb}$  observa-se uma banda a  $1681/1674\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à elongação  $\nu(\text{C}=\text{O})$ . As elongações  $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$  e  $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$  sofrem desvios para números de onda superiores nos complexos e no composto **4**, respectivamente,  $1644\text{-}1643$  e  $1294\text{-}1290\text{ cm}^{-1}$ , em relação ao sal de 2,6- $\text{Hdhb}^-$  ( $1633$  e  $1286\text{ cm}^{-1}$ ). Os desvios observados para a banda atribuída à

elongação C–O<sub>hidroxilo</sub>,  $\nu(\text{CO})_{\text{h}}$ , resultam, possivelmente, das ligações de hidrogénio em que os grupos hidroxilo estão envolvidos, já que estes grupos não participam na coordenação ao lantanídeo. Estes desvios indicam que a coordenação aos iões lantanídeo envolve os átomos de O do grupo carboxilato, conforme mostram as estruturas cristalinas dos complexos **1-3**. Pelo facto dos cristais do composto **4** apresentarem cor diferente dos cristais dos complexos **1-3** e dos seus espectros de absorção no IV e de difusão de Raman serem idênticos aos dos cristais dos complexos **1-3** pensou-se tratarem-se de complexos com ambientes de coordenação diferentes, porém a resolução da estrutura cristalina de **4** revelou não conter qualquer centro metálico.

**Tabela 3.5** Dados de espectroscopia vibracional do ácido 2,6-dihidroxibenzóico, dos seus complexos **1-3**, do seu sal de tetrabutílamónio e do composto **4**.

Composto	Espectroscopia vibracional <sup>a</sup> (cm <sup>-1</sup> )			
	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)^{\text{b}}$	$\delta(\text{OH})$	$\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)^{\text{c}}$	$\nu(\text{CO})_{\text{h}}$
2,6-H <sub>2</sub> dhb	1681 mF <i>1674(7)</i>	1351 m <i>1353(1)</i>	1294 m <i>1308(5)</i>	1236 F <i>1226(4)</i>
[ <sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> N][2,6-Hdhb]	1633 mF <i>1628(1)</i>	1345 m <i>1356(1)</i>	1286 F <i>1285(2)</i>	1241 mF <i>1236(1)</i>
[ <sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> [Sm(2,6-Hdhb) <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <b>1</b>	1643 mF <i>1649(2)</i>	1355 F <i>1355(1)</i>	1292 F <i>1298(10)</i>	1228 mF <i>1231(1)</i>
[ <sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> [Eu(2,6-Hdhb) <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <b>2</b>	1644 F <i>1650(2)</i>	1355 F <i>1355(1)</i>	1294 F <i>1298(10)</i>	1228 mF <i>1231(1)</i>
[ <sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> [Tb(2,6-Hdhb) <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <b>3</b>	1644 mF <i>1649(2)</i>	1355 F <i>1355(1)</i>	1292 F <i>1292(10)</i>	1228 mF <i>1231(1)</i>
[ <sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> N][2,6-Hdhb]·(2,6-H <sub>2</sub> dhb) <b>4</b>	1643 F <i>1643(3)</i>	1351 m <i>1359(1)</i>	1290 m <i>1299(10)</i>	1224 F <i>1228(1)</i>

<sup>a</sup> Dados de Raman em itálico; <sup>b</sup>  $\nu(\text{C=O})$  e <sup>c</sup>  $\nu(\text{C–O})$  no 2,6-H<sub>2</sub>dhb; mF-muito forte; F-forte; m-média.

Os espectros de RMN de <sup>1</sup>H e de <sup>13</sup>C dos complexos **1-3** e do respectivo ligando foram obtidos em DMSO-d<sub>6</sub> e os desvios químicos são apresentados na Tabela 3.6. Os espectros de RMN de <sup>1</sup>H dos complexos apresentam um duplete (H<sup>3</sup> e H<sup>5</sup>) e um triplete

**Tabela 3.6** Dados de RMN do ácido 2,6-dihidroxibenzoico e dos seus complexos **1-3**.

Composto	RMN de $^1\text{H}^a$ (d/ppm)			RMN de $^{13}\text{C}^a$ (d/ppm)						
	H <sup>3</sup>	H <sup>4</sup>	H <sup>5</sup>	C <sup>1</sup>	C <sup>2</sup>	C <sup>3</sup>	C <sup>4</sup>	C <sup>5</sup>	C <sup>6</sup>	C <sup>7</sup>
2,6-H <sub>2</sub> dhb	6,32 d	7,20 t	6,32 d	102,6	160,7	106,7	134,3	106,7	160,7	172,6
[ <sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> [Sm(2,6-Hdhd) <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <b>1</b>	6,05 d	6,95 t	6,05 d	104,5	162,4	105,0	131,9	105,0	162,4	175,5
[ <sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> [Eu(2,6-Hdhd) <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <b>2</b>	6,06 d	6,96 t	6,06 d	101,6	162,5	104,8	131,9	104,8	162,5	178,4
[ <sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> [Tb(2,6-Hdhd) <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <b>3</b>	5,82 d	6,77 t	5,82 d	95,9	161,9	104,3	131,8	104,3	161,9	176,9

<sup>a</sup> em DMSO-d<sub>6</sub>; d- duplete; t- tripleto.



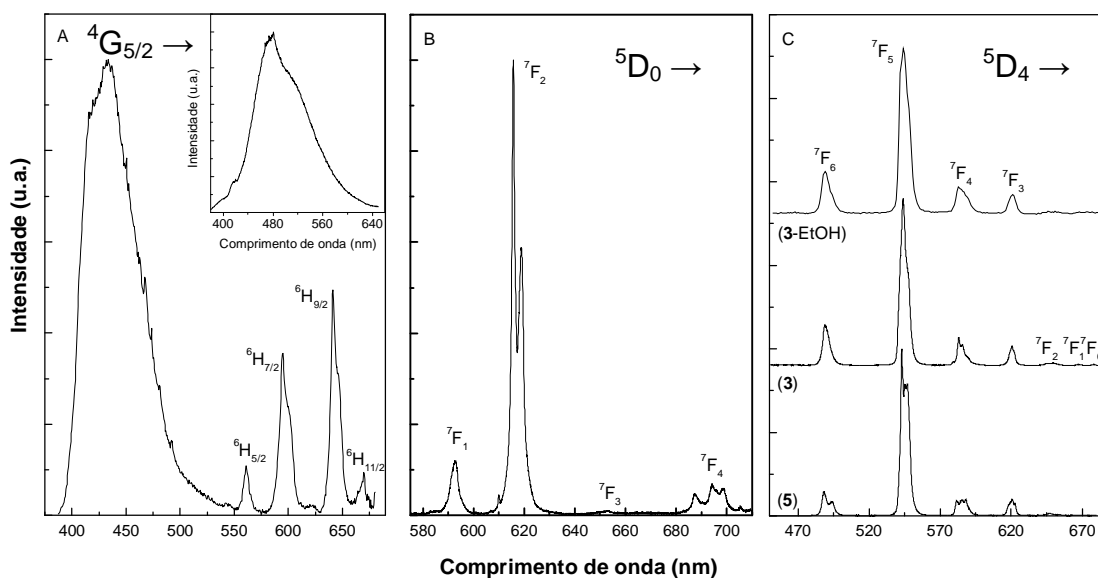
(H<sup>4</sup>), que integram na proporção 2:1 e sofrem desvios para campos maiores, relativamente ao ligando, em particular no caso do complexo de Tb. Também é possível encontrar os sinais respeitantes aos dois grupos hidroxilo como um sinal largo (entre 14,0-14,7 ppm). Além disso, observam-se os sinais devidos aos prótons do contra-íão a 3,16 (16H, m, 2x4CH<sub>2</sub>), 1,55 (16H, m, 2x4CH<sub>2</sub>), 1,29 (16H, m, 2x4CH<sub>2</sub>) e 0,92 ppm (24H, t, 2x4CH<sub>3</sub>). Todos os átomos de C são observados nos espectros de RMN de <sup>13</sup>C, dos quais, aquele que sofre maior desvio é o átomo de carbono do grupo carboxilato, C<sup>7</sup>, devido à sua proximidade ao íão lantanídeo.

### 3.2.4 Estudos de luminescência

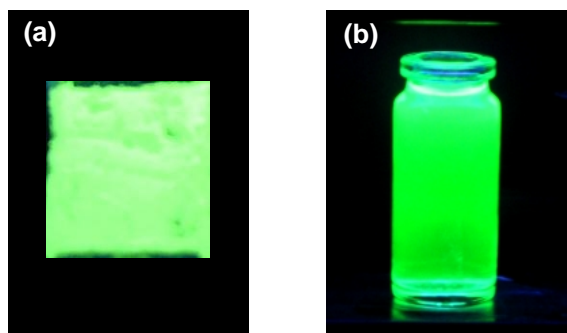
Investigaram-se as propriedades de luminescência dos complexos [t<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Ln(2,6-Hdhb)<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (Ln = Sm **1**, Eu **2**, Tb **3**), de uma solução do complexo **3** em etanol (**3**-EtOH) e do complexo [Tb(2,6-Hdhb)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>].2H<sub>2</sub>O **5**. O complexo **5**<sup>7</sup> foi sintetizado com o propósito de estudar a sua luminescência e compará-la com a luminescência apresentada pelo complexo **3**.

Os espectros de emissão, obtidos à temperatura ambiente, com excitação a 365 (**1**), 395 (**2**), 344 (**3**) e 342 nm (**5**), apresentam-se na Figura 3.12. O espectro de emissão do complexo de Sm **1** é constituído por uma série de linhas estreitas atribuídas às transições intra-4f<sup>5</sup> (Sm<sup>3+</sup>), <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub> → <sup>6</sup>H<sub>5/2,7/2,9/2,11/2</sub>, e uma banda larga entre 380 e 500 nm atribuída aos níveis do ligando. O máximo de intensidade desta banda larga desvia-se para 434 nm relativamente ao ligando (máximo a 480 nm; espectro inserido na Figura 3.12 A), indicando uma interacção efectiva entre o íão Sm<sup>3+</sup> e o ligando 2,6-dihidroxibenzoato. Nos espectros de emissão dos complexos **2**, **3** e **5** observam-se apenas as bandas estreitas atribuídas às transições intra-4f<sup>6</sup> (Eu<sup>3+</sup>), <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1-4</sub>, e intra-4f<sup>8</sup> (Tb<sup>3+</sup>), <sup>5</sup>D<sub>4</sub> → <sup>7</sup>F<sub>6-0</sub>. Os espectros de emissão do complexo **3** e da sua solução em etanol **3**-EtOH são idênticos, enquanto que no espectro do complexo **5** as linhas de emissão do catião Tb<sup>3+</sup> evidenciam um maior número de componentes de Stark. A dissolução do complexo **3** em etanol não provoca diferenças significativas nas propriedades de emissão do Tb<sup>3+</sup>. Isto indica que os centros metálicos estão bem protegidos por parte dos ligandos, relativamente à incorporação de moléculas de solvente na primeira esfera de coordenação, que poderiam contribuir para o *quenching* da intensidade da emissão.

Na Figura 3.13 apresentam-se fotografias do complexo **3**, sob a forma de pó (a) e dissolvido em etanol (b), observando-se a emissão verde característica do  $\text{Tb}^{3+}$ , por excitação com uma lâmpada de UV ( $\sim 365$  nm).



**Figura 3.12** Espectros de emissão dos complexos: **1** (A), **2** (B) e **3**, **3**-EtOH e **5** (C), medidos a 300 K com excitação, respectivamente, a 365, 395, 344, 344 e 342 nm. O espectro inserido em (A) corresponde à emissão do ligando com excitação a 341 nm, medida a 300 K.

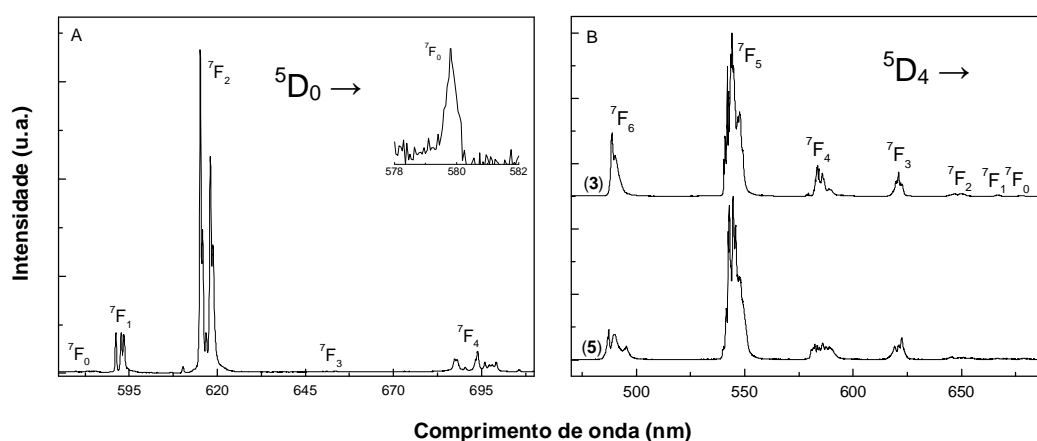


**Figura 3.13** Fotografias do complexo **3** no estado sólido (a) e dissolvido em etanol **3**-EtOH (b) sob excitação de uma lâmpada de UV ( $\sim 365$  nm).

Os espectros de emissão dos complexos **2**, **3** e **5** foram, ainda, medidos a 10 K e são apresentados na Figura 3.14. No espectro do complexo **2** é então possível detectar a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ , composta por uma única linha sugerindo que todos os cátions  $\text{Eu}^{3+}$  têm a mesma esfera de coordenação. É possível detectar um maior número de componentes

de Stark nos espectros de emissão dos complexos **2**, **3** e **5** obtidos a 10 K, relativamente aos espectros obtidos a 300 K.

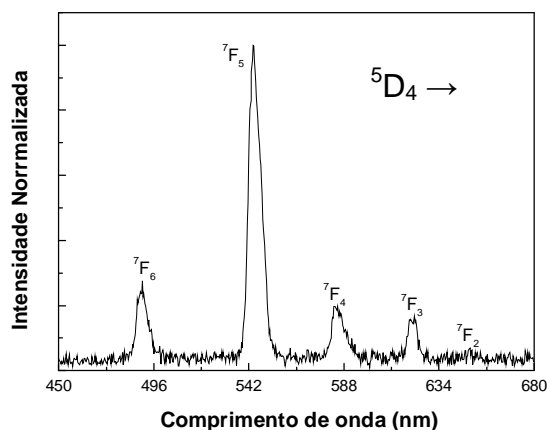
Apesar das soluções reaccionais de partida (de **3** e **5**) apresentarem uma composição química idêntica (com excepção do contra-íão adicionado neste trabalho), o método de síntese adoptado neste trabalho deu origem ao complexo **3** que tem uma esfera de coordenação diferente daquela que foi encontrada no complexo **5** (já descrita na literatura<sup>8</sup>). De facto, as diferenças observadas nos espectros dos complexos **3** e **5** sugerem diferentes esferas de coordenação para o catião  $\text{Tb}^{3+}$  nestes complexos



**Figura 3.14** Espectros de emissão dos complexos: **2** (A), e **3** e **5** (B), obtidos a 10 K com excitação, respectivamente, a 395, 344 e 342 nm.

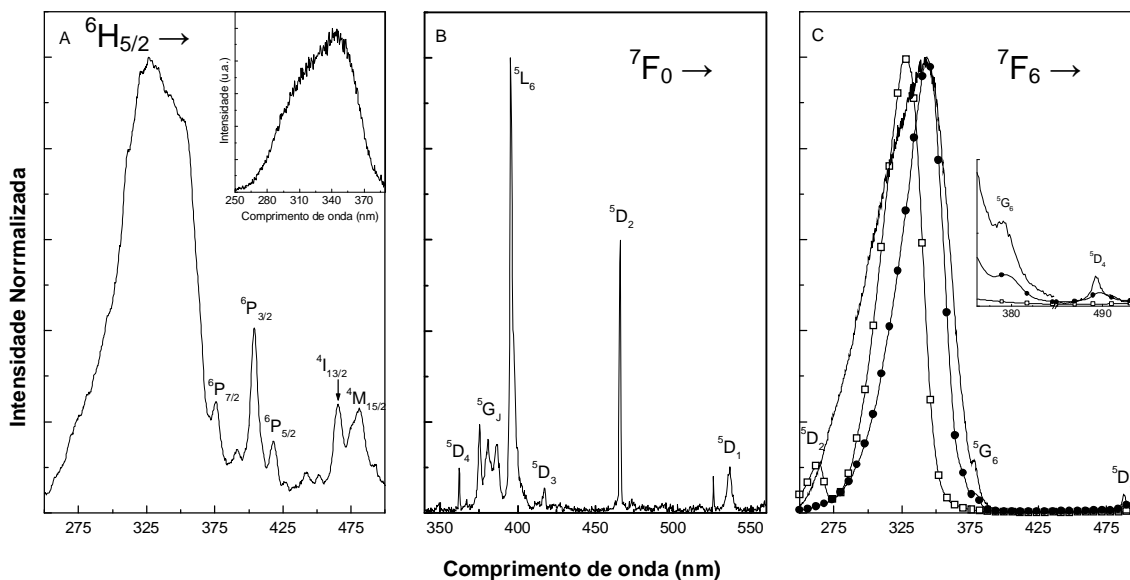
Uma característica interessante evidenciada pelos cristais do complexo **3** é o facto de serem triboluminescentes. Quando se trituram cristais do complexo **3** é detectada emissão de luz verde a olho nú, mesmo à luz do dia. O espectro de triboluminescência (Figura 3.15) é idêntico ao espectro de emissão de fotoluminescência, indicando, assim, que a luminescência, provocada por trituração ou por radiação UV, ocorre a partir dos mesmos estados excitados do  $\text{Tb}^{3+}$ . Segundo alguns autores,<sup>27,28</sup> o fenómeno de triboluminescência verifica-se em complexos iónicos não-centrossimétricos, como é o caso do complexo **3**. Embora o conhecimento deste fenómeno não seja recente, o seu mecanismo não se encontra inteiramente esclarecido,<sup>27</sup> mas sugere-se que esta emissão pode ser originada por uma separação de cargas provocada por fractura ao longo de planos com cargas opostas. Apesar dos complexos de Sm **1** e Eu **2** serem isoestruturais do

complexo de Tb **3**, não foi possível detectar triboluminescência nestes complexos (**1** e **2**), nem a olho nú, nem mesmo obter os respectivos espectros.



**Figura 3.15** Espectro de triboluminescência de cristais do complexo **3**, obtido a 300 K.

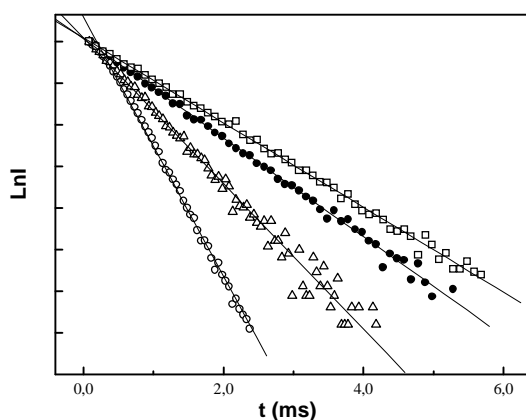
A Figura 3.16 mostra os espectros de excitação, obtidos a 300 K e monitorizados a 641 (**1**), 616 (**2**) e 544 nm (**3** e **5**). O espectro de excitação do complexo **1** apresenta uma série de linhas características dos níveis de energia do  $\text{Sm}^{3+}$  sobrepostas a uma banda larga, centrada a 330 nm, que poderá corresponder à banda larga observada no espectro de excitação do ligando (inserido na Figura 3.16 A). Neste caso, a intensidade integrada da



**Figura 3.16** Espectros de excitação dos complexos: **1** (A), **2** (B) e **3** (-●-), **3**-EtOH (-□-) e **5** (—) (C), medidos a 300 K e monitorizados, respectivamente, a 641, 616 e 544 nm. O espectro inserido em (A) corresponde à excitação do ligando, obtida a 300 K e monitorizada a 480 nm.

banda larga é superior à das linhas f-f, indicando que o processo de excitação via níveis de energia dos ligandos é mais importante do que a excitação directa do metal. O espectro de excitação do complexo de Eu **2** é composto apenas por linhas estreitas correspondentes às transições intra- $4f^6$  do  $\text{Eu}^{3+}$ ; o facto de não se detectar a banda larga devida aos níveis de energia dos ligandos indica que o processo de excitação não envolve os níveis do ligando. Nos espectros de excitação dos complexos de Tb (**3**, **3-EtOH** e **5**) observa-se uma banda larga, centrada a 344 (**3**), 327 (**3-EtOH**) e 342 nm (**5**), atribuída aos níveis excitados dos ligandos. Identificam-se, ainda, os níveis excitados do  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $^5\text{G}_6$  e  $^5\text{D}_4$ , nos complexos **3** e **5** e o nível  $^5\text{D}_2$  é observado em **3-EtOH**. A presença da banda larga associada aos níveis do ligando nos espectros de excitação e a sua ausência nos espectros de emissão dos complexos de  $\text{Tb}^{3+}$  indica que o processo de transferência de energia ligando  $\rightarrow$  metal é mais eficiente nestes complexos do que nos complexos de Sm e Eu. Além disso, a intensidade integrada desta banda larga é muito superior à das linhas f-f indicando que o processo de excitação via níveis de energia dos ligandos é claramente muito mais importante do que a excitação directa do metal.

As curvas de decaimento, medidas a 300 K, monitorizadas a 615,5 (Eu) e 544 nm (Tb), com excitação a 395 (**2**), 344 (**3**, **3-EtOH**) e 342 nm (**5**), descrevem curvas exponenciais simples (Figura 3.17) que ajustadas à Equação 1.1 revelam os tempos de vida apresentados na Tabela 3.7.



**Figura 3.17** Curvas de decaimento dos complexos: **2** (-○-), **3** (-●-), **3-EtOH** (-□-) e **5** (-△-), obtidas a 300 K e monitorizadas a 616 (Eu) e 544 nm (Tb); as linhas a cheio representam o ajuste à Equação 1.1.

**Tabela 3.7** Tempos de vida nos complexos de Eu e Tb com o ácido 2,6-dihidroxibenzóico.

Complexo	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>3-EtOH</b>	<b>5</b>
$t_{Ln(III)}$ (ms)	0,325±0,003	0,876±0,012	0,983±0,007	0,562±0,001

A proximidade dos valores obtidos para **3** e **3-EtOH** reforça a anteriormente sugerida protecção dos iões  $Tb^{3+}$  por parte dos ligandos. O menor tempo de vida determinado para o complexo **5** indica que a desactivação não radiativa é mais importante neste complexo do que no complexo **3**. Isto está de acordo com o facto de haver mais duas moléculas de água coordenadas ao centro metálico, as quais possuem osciladores OH que promovem a desactivação não radiativa.

### 3.3 Complexos do ácido antranílico

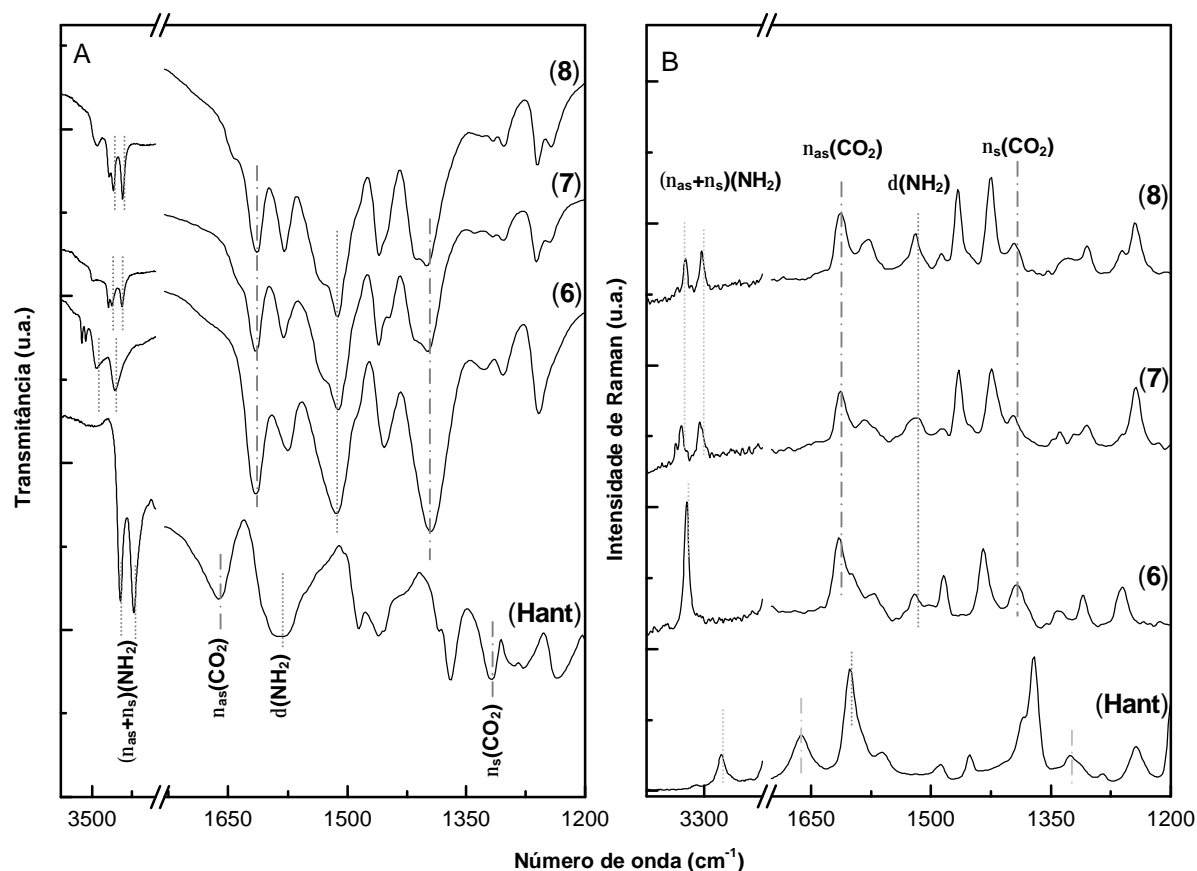
#### 3.3.1 Métodos de síntese

Sintetizaram-se os complexos de lantanídeos com o ácido antranílico,  $[Ln(ant)_3] \cdot nH_2O$  (Ln = Sm **6**, Eu **7**, Tb **8**), de forma semelhante à descrita no Capítulo 2 para os complexos de lantanídeos com derivados dos ácidos piridinocarboxílicos.

As soluções aquosas contendo sal do lantanídeo, ácido antranílico e hidróxido de potássio, deram origem aos complexos sob a forma de precipitados. Neste caso, não foi possível obter qualquer cristal adequado a difracção de raios-X de cristal único. Os compostos **6-8** foram caracterizados com base nas técnicas de espectroscopia vibracional e de fotoluminescência, e na análise elementar.

#### 3.3.2 Caracterização por espectroscopia vibracional

Os espectros de absorção no IV e de difusão de Raman do ácido antranílico e dos seus complexos de lantanídeos **6-8** (região  $3600-1200\text{ cm}^{-1}$ ) são apresentados na Figura 3.18. As atribuições às bandas seleccionadas, baseadas em dados existentes na literatura para complexos do ácido antranílico,<sup>13,14,29,30</sup> encontram-se na Tabela 3.8.



**Figura 3.18** Espectros de absorção no IV (A) e de difusão de Raman (B): do ácido antranílico e dos seus complexos **6-8**.

**Tabela 3.8** Dados de espectroscopia vibracional do ácido antranílico e dos seus complexos **6-8**.

Composto	Espectroscopia vibracional <sup>a</sup> (cm <sup>-1</sup> )			
	(n <sub>as</sub> + n <sub>s</sub> ) (NH <sub>2</sub> )	n <sub>as</sub> (CO <sub>2</sub> ) <sup>b</sup>	δ(NH <sub>2</sub> )	n <sub>s</sub> (CO <sub>2</sub> ) <sup>c</sup>
Hant	3322 F, 3237 F <i>3241(2)</i>	1662 F <i>1662(3)</i>	1581 mF <i>1602(6)</i>	1319 mF <i>1326(1)</i>
[Sm(ant) <sub>3</sub> ].4,5H <sub>2</sub> O <b>6</b>	3475f, 3357 f <i>3361(5)</i>	1614 mF <i>1615(3)</i>	1513 mF <i>1521(1)</i>	1396 mF <i>1393(1)</i>
[Eu(ant) <sub>3</sub> ].2H <sub>2</sub> O <b>7</b>	3379 f, 3313 f <i>3379(2), 3316(2)</i>	1614 F <i>1615(3)</i>	1512 mF <i>1521(1)</i>	1398 F <i>1397(1)</i>
[Tb(ant) <sub>3</sub> ].2H <sub>2</sub> O <b>8</b>	3367 f, 3309 f <i>3367(2), 3309(2)</i>	1614 F <i>1613(4)</i>	1512 mF <i>1520(3)</i>	1400 F <i>1396(2)</i>

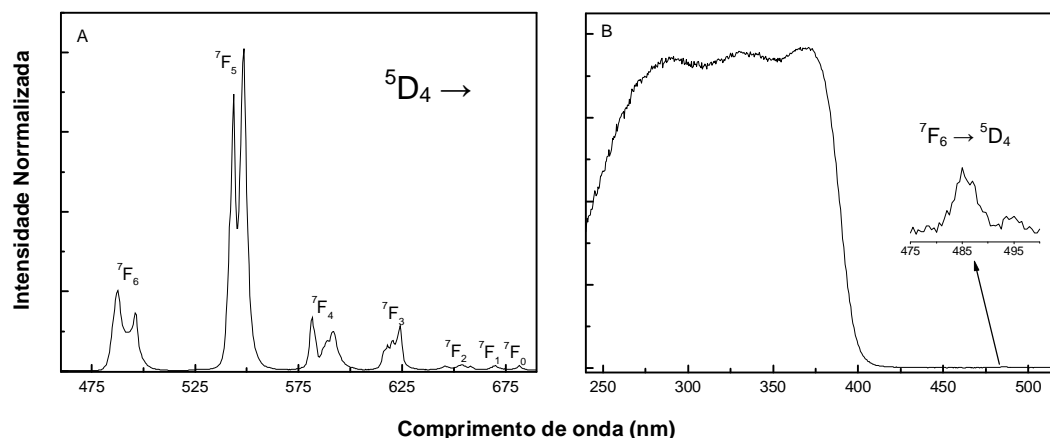
<sup>a</sup> Dados de Raman em itálico; <sup>b</sup> ν(C=O) e <sup>c</sup> ν(C—O) no Hant; mF-muito forte; F-forte; f-fraca.

Existem pequenas diferenças nos espectros vibracionais do complexo de Sm **6** relativamente aos espectros dos complexos de Eu **7** e Tb **8**. No espectro de absorção no IV do ligando livre observam-se duas bandas estreitas a 3322 e 3237  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas às elongações anti-simétrica e simétrica do grupo  $\text{NH}_2$ , que sofrem desvios para números de onda superiores nos complexos (3475 e 3357 (**6**), 3379 e 3313 (**7**) e 3367 e 3309  $\text{cm}^{-1}$  (**8**)). Estas bandas sofrem um desvio mais pronunciado no complexo **6** do que nos complexos **7** e **8**, possivelmente devido à existência de ligações de hidrogénio em que o grupo amino possa estar envolvido. Também o espectro de difusão de Raman evidencia diferenças nesta gama espectral, observando-se um banda nos espectros do ligando e do complexo **6** em oposição às duas bandas existentes nos espectros de **7** e **8**. Para além disso, a banda muito forte a 1581  $\text{cm}^{-1}$  no ligando,  $\delta(\text{NH}_2)$ , desvia-se para números de onda inferiores em todos os complexos. Estes desvios sugerem que a coordenação aos iões lantanídeo envolvem o átomo de N. A banda de elongação  $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$  desvia-se para números de onda inferiores (48  $\text{cm}^{-1}$ ) nos complexos, enquanto que a banda de elongação  $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$  sofre desvios para números de onda superiores (até 81  $\text{cm}^{-1}$ ), relativamente ao ligando livre. As intensidades relativas das bandas de elongação anti-simétrica e simétrica (em particular) do grupo carboxilato são superiores no espectro de IV do complexo **6** comparando com os complexos **7** e **8**. Deste modo, a coordenação aos iões lantanídeo também parece envolver o grupo carboxilato. Nos espectros de absorção no IV dos complexos, observa-se uma sobreposição das bandas de elongação anti-simétrica e simétrica do grupo  $\text{NH}_2$  com a banda larga de absorção atribuída às elongações das ligações O–H das moléculas de água de cristalização ou de coordenação. No espectro de IV do complexo **6** observam-se, ainda, duas bandas estreitas muito fracas (3566 e 3543  $\text{cm}^{-1}$ ), que podem resultar da existência de ligações de hidrogénio entre unidades vizinhas. Assim, os dados espectroscópicos sugerem que os ligandos coordenam em quelato-*NO* aos centros metálicos, em todos os complexos.

### 3.3.3 Estudos de fotoluminescência

O complexo de Tb **8** revelou emissão eficiente à temperatura ambiente, contrariamente aos complexos de Sm **6** e Eu **7**. Os espectros de emissão e de excitação do complexo de Tb **8**, obtidos a 300 K, com excitação a 383 nm e monitorizado a 544 nm, respectivamente, apresentam-se na Figura 3.1. No espectro de emissão (A) observam-se





**Figura 3.19** Espectro de emissão, com excitação a 383 nm (A), e espectro de excitação, monitorizado a 544 nm (B), do complexo  $[\text{Tb}(\text{ant})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  **8**, obtidos a 300 K.

unicamente linhas estreitas atribuídas às transições intra- $4f^8$  ( $\text{Tb}^{3+}$ ),  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{6-0}$ . Uma característica interessante, evidenciada pelo espectro de excitação (B), detectado em torno de 544 nm, é a existência de uma banda muito larga e intensa na gama 240-400 nm atribuída aos níveis do ligando, sugerindo que o complexo poderá apresentar luminescência, quando excitado numa gama grande de comprimentos de onda ( $\sim 270$  até  $\sim 380$  nm). O nível excitado  $^5\text{D}_4$  do catião  $\text{Tb}^{3+}$  só é observado quando se faz uma ampliação nessa região do espectro. Assim, pelo facto de não se detectar a emissão dos níveis do ligando no espectro de emissão e de se observar uma banda muito larga no espectro de excitação é possível afirmar que o processo de excitação via níveis de energia dos ligandos é a principal via de excitação do metal ou que a desactivação dos níveis do ligando é essencialmente não radiativa.

### 3.4 Complexos do ácido tio-salicílico

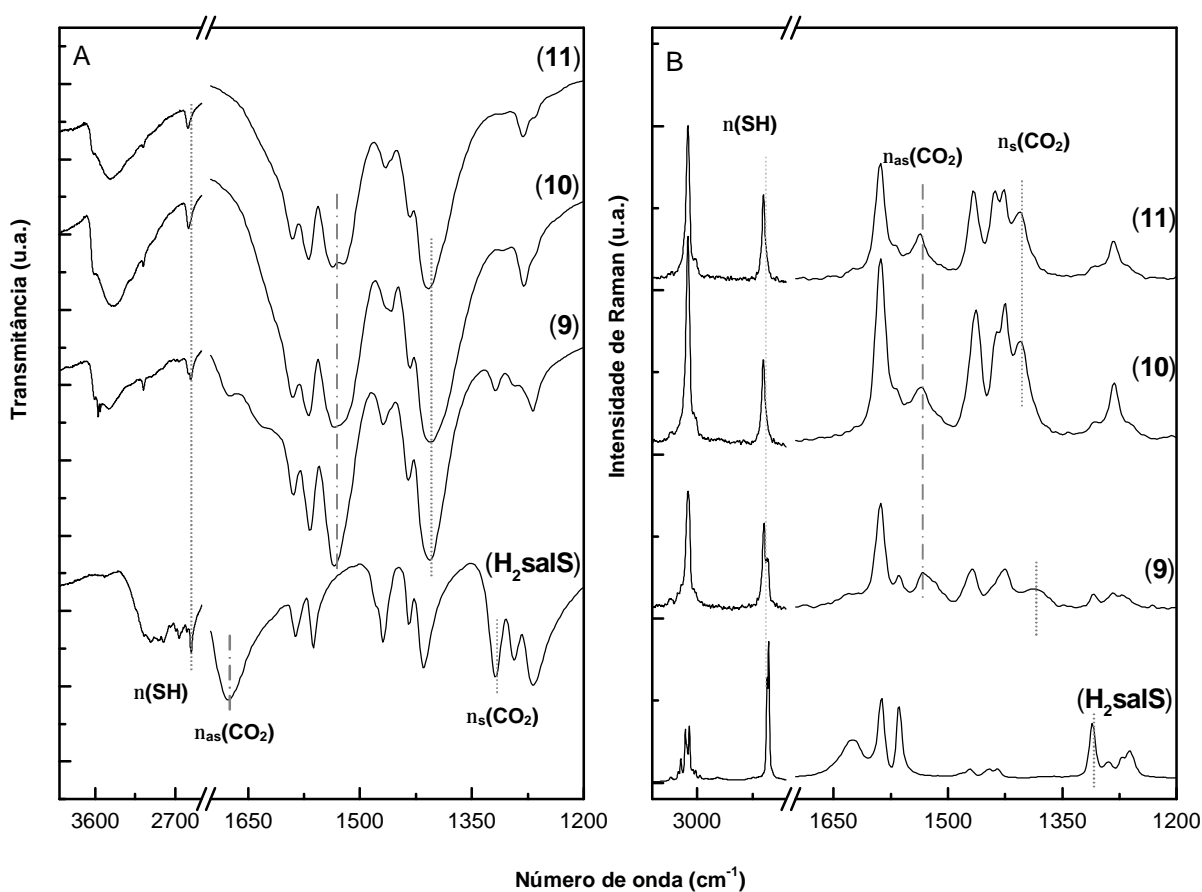
#### 3.4.1 Métodos de síntese

Sintetizaram-se os complexos de lantanídeos com o ácido tio-salicílico,  $[\text{Ln}(\text{HsalS})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}$  **9**,  $\text{Eu}$  **10**,  $\text{Tb}$  **11**), de forma semelhante à descrita no Capítulo 2 para os complexos de lantanídeos com derivados dos ácidos piridinocarboxílicos.

As soluções aquosas contendo sal do lantanídeo, ácido tio-salicílico e hidróxido de potássio, deram origem aos complexos sob a forma de precipitados. Também neste caso, não foi possível obter qualquer cristal adequado a difracção de raios-X de cristal único. Os compostos **9-11** foram caracterizados com base nas técnicas de espectroscopia vibracional e de fotoluminescência, e na análise elementar.

### 3.4.2 Caracterização por espectroscopia vibracional

Os espectros de absorção no IV e de difusão de Raman do ácido tio-salicílico e dos seus complexos de Sm **9**, Eu **10** e Tb **11** são apresentados na Figura 3.20. As bandas mais sensíveis à coordenação foram atribuídas (Tabela 3.9) com base em dados existentes na literatura para complexos deste ligando com metais do bloco *d*.<sup>20,24</sup>



**Figura 3.20** Espectros de absorção no IV (A) e de difusão de Raman (B): do ácido tio-salicílico e dos seus complexos **9-11**.

**Tabela 3.9** Dados de espectroscopia vibracional do ácido tio-salicílico e dos seus complexos **9-11**.

Composto	Espectroscopia vibracional <sup>a</sup> (cm <sup>-1</sup> )		
	n(SH)	n <sub>as</sub> (CO <sub>2</sub> ) <sup>b</sup>	n <sub>s</sub> (CO <sub>2</sub> ) <sup>c</sup>
HsalS	2516 F 2518(9)	1675 mF	1319 mF 1311(3)
[Sm(HsalS) <sub>3</sub> ].3H <sub>2</sub> O <b>9</b>	2551 f 2549(4)	1535 mF 1533(2)	1406 mF 1392(1)
[Eu(HsalS) <sub>3</sub> ].4H <sub>2</sub> O <b>10</b>	2549 f 2554(4)	1535 mF 1535(2)	1406 mF 1405(4)
[Tb(HsalS) <sub>3</sub> ].2H <sub>2</sub> O <b>11</b>	2555 f 2553(4)	1536 mF 1537(2)	1408 mF 1405(3)

<sup>a</sup> Dados de Raman em itálico; <sup>b</sup>  $\nu(\text{C}=\text{O})$  e <sup>c</sup>  $\nu(\text{C}-\text{O})$  no H<sub>2</sub>salS; mF-muito forte;

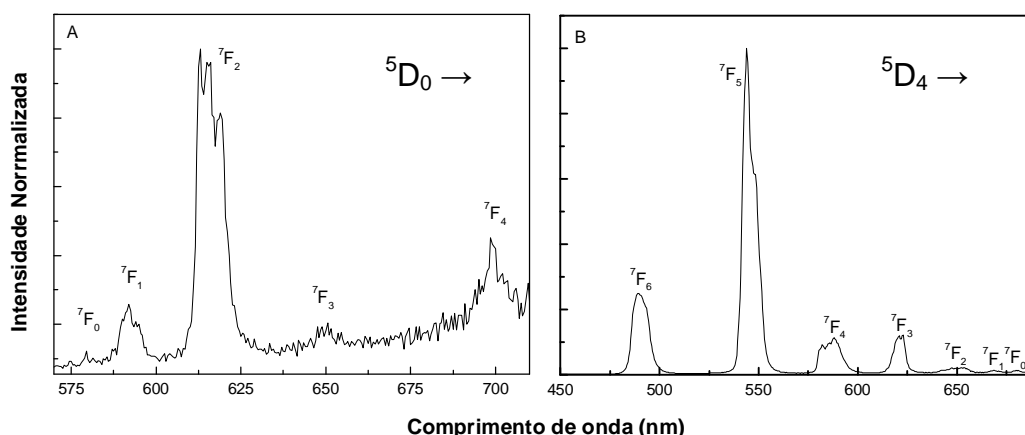
F-forte; f-fraca.

Nestes complexos, tal como acontece nos complexos do ácido antranílico, também os espectros vibracionais do complexo de Sm exibem pequenas diferenças quando comparados com os correspondentes de Eu e Tb. Os espectros de IV dos complexos mostra uma banda muito larga com o máximo *ca.* 3440 cm<sup>-1</sup> e um ombro com o máximo entre 3616 e 3604 cm<sup>-1</sup>, possivelmente devido à presença de moléculas de água de cristalização ou moléculas de águas coordenadas. O espectro de IV do complexo de Sm apresenta duas pequenas bandas estreitas a 3568 e 3543 cm<sup>-1</sup> provavelmente devidas a ligações de hidrogénio existentes neste composto. Quando o grupo tiol do ligando (2516 cm<sup>-1</sup>) se encontra desprotonado e existe coordenação através do átomo de S a um centro metálico, a banda de elongação  $\nu(\text{SH})$  desaparece nos complexos.<sup>20,24</sup> A presença desta banda nos complexos de lantanídeos **9-11**, embora desviada (*ca.* 2550 cm<sup>-1</sup>), sugere que não ocorre coordenação através do átomo de S. Este desvio pode dever-se ao possível envolvimento do grupo SH em ligações de hidrogénio. Nos complexos, a banda de elongação  $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$  desvia-se para números de onda inferiores (140 cm<sup>-1</sup>), enquanto que a banda de elongação  $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$  sofre desvios para números de onda superiores (até 89 cm<sup>-1</sup>), relativamente ao ligando livre. Assim, os dados de espectroscopia vibracional sugerem que os ligandos coordenam através dos átomos de O do grupo carboxilato aos centros metálicos, para todos os complexos. A hipótese de a coordenação ser monodentada está excluída pois não seria atingido um número de coordenação aceitável para os iões lantanídeo. Portanto, os aniões

carboxilato possivelmente coordenam de modo bidentado e/ou fazendo a ponte entre íons vizinhos, para além de poder haver uma ou mais moléculas de água na esfera de coordenação dos centros metálicos.

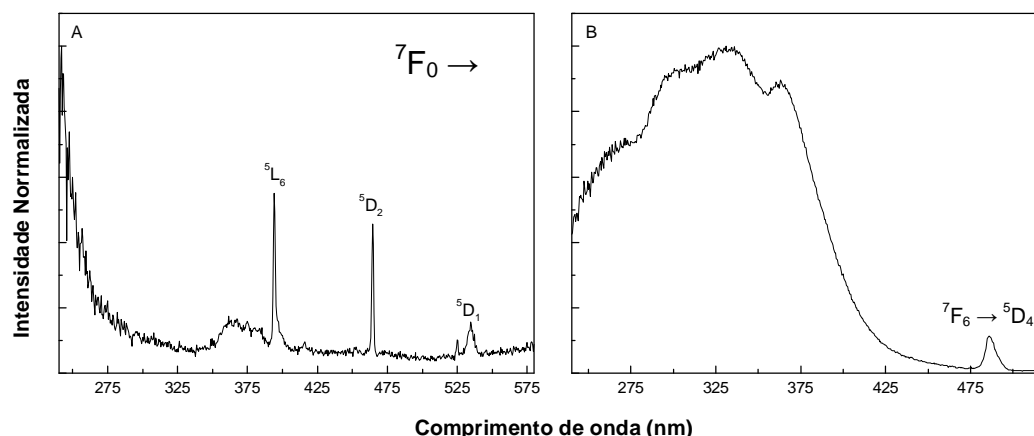
### 3.4.3 Estudos de fotoluminescência

Efectuaram-se as medidas de fotoluminescência para os complexos de lantanídeo com o ácido tio-salicílico **9-11**, dos quais o complexo de Sm **9** não apresentou emissão à temperatura ambiente. Na Figura 3.21 mostram-se os espectros de emissão, medidos a 300K, dos complexos de Eu **10** e Tb **11** com excitação, respectivamente, a 394 e 333 nm, onde são observadas as linhas estreitas características dos íons  $\text{Ln}^{3+}$ , atribuídas às transições intra- $4f^6$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ),  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$ , e intra- $4f^8$  ( $\text{Tb}^{3+}$ ),  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{6-0}$ .



**Figura 3.21** Espectros de emissão dos complexos  $[\text{Ln}(\text{HsalS})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ : Ln = Eu (A) e Ln = Tb (B), obtidos a 300 K e com excitação, respectivamente, a 394 e 333 nm.

Os espectros de excitação dos complexos de Eu **10** e Tb **11**, medidos à temperatura ambiente e monitorizados a 615,5 (Eu) e 544 nm (Tb), são apresentados na Figura 3.22. No espectro do composto de Eu, observa-se uma série de linhas estreitas características dos níveis de energia do  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ ,  $^5\text{D}_{2,1}$ , e uma banda larga, de baixa intensidade relativamente às linhas estreitas dos níveis de energia do  $\text{Eu}^{3+}$ , atribuída aos níveis do ligando com o máximo a 367 nm. No caso do espectro do complexo de Tb, para além da transição  $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$  ( $\text{Tb}^{3+}$ ), observa-se uma banda muito larga, que, tal como acontece no complexo Tb-ant **8**, tem uma intensidade elevada numa gama grande de comprimentos



**Figura 3.22** Espectros de excitação dos complexos  $[\text{Ln}(\text{HsalS})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ : Ln = Eu (A) e Ln = Tb (B), medidos a 300 K e monitorizados, respectivamente, a 615,5 e 544 nm.

de onda (desde  $\sim 290$  até  $\sim 370$  nm). O facto de não se detectar a emissão dos níveis do ligando no espectro de excitação e de serem detectados no espectro de excitação sugere que os processos de transferência de energia ligando  $\rightarrow$  metal ocorrem de forma eficiente neste complexo, ou que a desactivação dos níveis dos ligandos é essencialmente não radiativa. Além disso, a baixa intensidade da transição  ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ , relativamente à banda muito larga, indica que processo de excitação via níveis de energia dos ligandos é claramente muito mais importante do que a excitação directa do metal. No caso do complexo de Eu sucede precisamente o contrário.

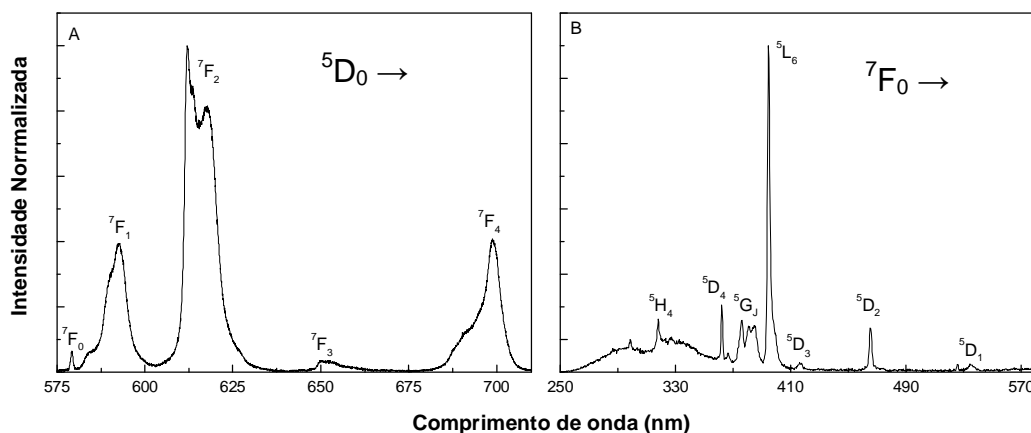
### 3.5 Aplicação em nanomateriais fotoluminescentes

#### 3.5.1 Materiais baseados no complexo de Eu com o ácido 2,6-dihidroxibenzóico

Seleccionou-se o complexo de Eu com o ácido 2,6-dihidroxibenzóico **2** para ser disperso numa matriz de sílica gel usando uma adaptação do método sol-gel de Stöber.<sup>31</sup> O material foi obtido adicionando o complexo **2** dissolvido em DMSO a uma mistura de TEOS e EtOH, seguido da adição de água. A evaporação lenta do solvente, dá origem a um material rígido e transparente (monolito) que foi caracterizado por absorção no IV, SEM e fotoluminescência.

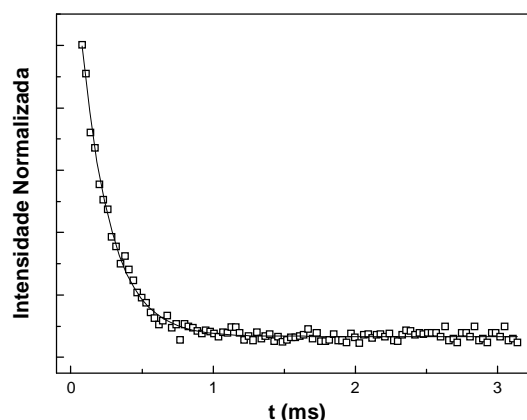
O espectro de absorção no IV obtido para o nanocompósito **2**/SiO<sub>2</sub> apresenta as fortes absorções características da sílica:<sup>32,33</sup>  $\nu_s(\text{Si-O-Si})$  1070,  $\nu_{as}(\text{Si-OH})$  946,  $\delta(\text{Si-O-Si})$  796 e  $\delta(\text{O-Si-O})$  457 cm<sup>-1</sup>.

Investigaram-se as propriedades de luminescência para o material obtido (**2**/SiO<sub>2</sub>), por incorporação do complexo **2** na matriz de sílica, e foram comparados com as do complexo precursor **2**. O espectro de emissão nanocompósito **2**/SiO<sub>2</sub> (Figura 3.23 A), obtido a 300 K e com excitação a 395 nm, é composto por linhas estreitas atribuídas às transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$  do Eu<sup>3+</sup>. Neste espectro de emissão do nanocompósito **2**/SiO<sub>2</sub> é possível observar a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ , composta por uma única linha, sugerindo que todos os íons Eu<sup>3+</sup> possuem o mesmo ambiente de coordenação. Para o complexo **2**, esta transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  foi detectada à temperatura de 10 K (Figura 3.14 A), e não a 300 K (Figura 3.12 B). A variação do comprimento de onda de excitação entre 325 e 395 nm, não provoca qualquer alteração nas linhas de emissão do íon Eu<sup>3+</sup> nos espectros do nanocompósito **2**/SiO<sub>2</sub> e do complexo **2**.



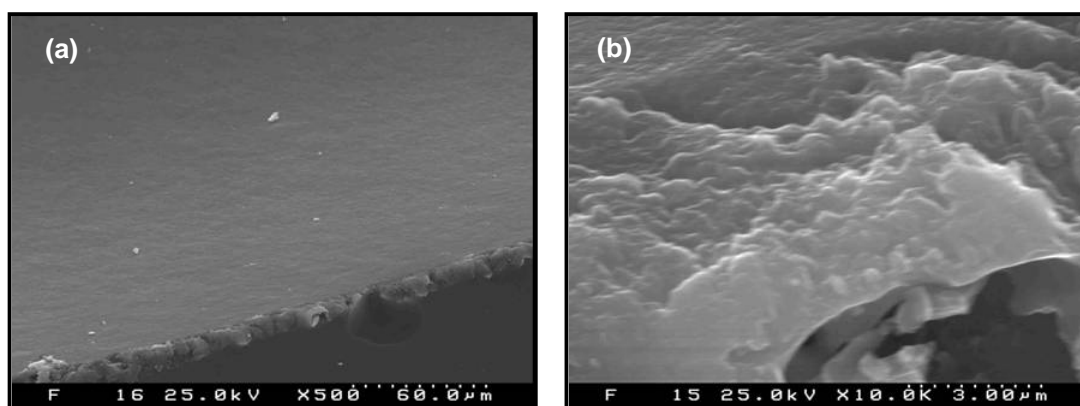
**Figura 3.23** Espectro de emissão, com excitação a 395 nm (A), e espectro de excitação, monitorizado a 612 nm (B), do nanocompósito **2**/SiO<sub>2</sub>, obtidos a 300 K.

Na Figura 3.23 B apresenta-se o espectro de excitação do nanocompósito **2**/SiO<sub>2</sub>, obtido à temperatura ambiente e monitorizado a 612 nm, o qual é composto essencialmente por transições intra-4f<sup>6</sup> (Eu<sup>3+</sup>). Detecta-se, ainda, uma banda larga, contudo, de baixa intensidade relativamente às linhas do Eu<sup>3+</sup>. A curva de decaimento do nanocompósito **2**/SiO<sub>2</sub>, apresentada na Figura 3.24, ajustada à Equação 1.1 revela a diminuição do tempo de vida (0,253±0,005 ms), relativamente ao complexo precursor **2** (0,325±0,003 ms).



**Figura 3.24** Curva de decaimento do nanocompósito **2**/SiO<sub>2</sub>, obtida a 300 K e monitorizada a 612 nm; a linha a cheio representa o ajuste à Equação 1.1.

Na Figura 3.25 mostra-se uma imagem de SEM do nanocompósito **2**/SiO<sub>2</sub> (a) juntamente com a ampliação (b) de uma zona da aresta visível em (a). A superfície do monolito é lisa e regular, sendo possível identificar, na ampliação da zona da aresta, agregados de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> como resultado do processo de gelificação.



**Figura 3.25** Imagens de SEM do nanocompósito **2**/SiO<sub>2</sub> (a) e ampliação da aresta (b).

### 3.6 Conclusões

Sintetizaram-se novos complexos de lantanídeos com o ácido 2,6-dihidroxibenzóico de fórmula geral  $[^n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Ln}(\text{2,6-Hdhb})_5(\text{H}_2\text{O})_2]$  (Ln = Sm **1**, Eu **2**, Tb **3**). O método de síntese utilizado neste trabalho conduziu a uma nova esfera de

coordenação, relativamente àquela que foi descrita anteriormente por Glowiak *et al.*<sup>8</sup> para os complexos de Tb<sup>3+</sup> e de Ho<sup>3+</sup> com este ligando. Parece que a presença do sal de tetrabutylamónio foi determinante na obtenção dos novos complexos **1-3**, permitindo a formação do complexo aniónico [Ln(2,6-Hdhb)<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> em vez de [Ln(2,6-Hdhb)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] **5**. A resolução da estrutura cristalina, por difracção de raios-X de cristal único, para os diferentes lantanídeos revelou que os complexos são isoestruturais. Todos os ligandos coordenam através do grupo carboxilato, dois de forma bidentada e três de forma monodentada, que juntamente com as duas moléculas de água perfazem o número de coordenação 9. Obteve-se ainda como produto secundário cristais de [nBu<sub>4</sub>N][2,6-Hdhb]·(2,6-H<sub>2</sub>dhb) **4**. Os complexos **1-3** emitem à temperatura ambiente e as medidas de luminescência indicam que processo de transferência de energia ligando → metal é mais eficiente no complexo de Tb **3**. A dissolução do complexo de Tb **3** em etanol não produziu alterações significativas nas propriedades de emissão do Tb<sup>3+</sup>. Pela primeira vez foi investigada a emissão do complexo [Tb(2,6-Hdhb)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]·2H<sub>2</sub>O **5**. É possível detectar a olho nú, e à luz do dia, o fenómeno de triboluminescência exibido pelo complexo de Tb **3**. Os tempos de vida determinados para os complexos **2**, **3**, **3-EtOH** e **5**, respectivamente, 0,325±0,003, 0,876±0,012, 0,983±0,007 e 0,562±0,001 ms, mostram que não ocorrem alterações significativas quando se dissolve o complexo de Tb **3** em etanol e que a redução de quatro para duas moléculas de água na esfera de coordenação do Tb contribui para um aumento (num factor de ~ 1,5) do tempo de vida do Tb<sup>3+</sup>.

Prepararam-se complexos de lantanídeos com o ácido antranílico e foram caracterizados com base nas técnicas de espectroscopia vibracional e de fotoluminescência, e na análise elementar. Estes resultados suportam a fórmula proposta [Ln(ant)<sub>3</sub>]·nH<sub>2</sub>O (Ln = Sm **6**, Eu **7**, Tb **8**), uma vez que não foi possível obter cristais adequados à difracção de raios-X de cristal único. O estudo vibracional sugere que o ligando coordena ao catião lantanídeo através dos átomos de N e de O formando um quelato-NO. Os valores de análise elementar obtidos indicam que os complexos deverão ser constituídos por três ligandos e o balanço de cargas exige que o grupo carboxilo se encontre desprotonado. A esfera de coordenação, possivelmente, inclui duas moléculas de água coordenadas perfazendo o número de coordenação 8 (mais vulgar para os iões lantanídeo). O número de moléculas de água coordenadas pode ser reduzido no caso de haver grupos carboxilato a fazer ponte



entre íons vizinhos. Observam-se pequenas diferenças nos espectros de absorção no IV e de difusão de Raman do complexo de Sm, quando comparado com os espectros dos complexos de Eu e Tb, contudo não implicam diferentes modos de coordenação. Apenas o complexo de Tb **8** revelou emissão eficiente à temperatura. De realçar a banda muito larga, na gama 240-400 nm, observada no espectro de excitação de **8**.

Sintetizaram-se os complexos de lantanídeos com ácido tio-salicílico que foram caracterizados com base nas técnicas de espectroscopia vibracional e de fotoluminescência, e na análise elementar. Também neste caso não foi possível obter qualquer cristal para difracção de raios-X de cristal único, pelo que a fórmula proposta  $[Ln(HsalS)_3] \cdot nH_2O$  ( $Ln = Sm$  **9**,  $Eu$  **10**,  $Tb$  **11**), tem por base o cruzamento da informação obtida nos resultados disponíveis. A espectroscopia vibracional indica que o átomo de S não se encontra envolvido na coordenação ao catião lantanídeo. Observam-se desvios importantes que indicam que o grupo carboxilato está envolvido na coordenação ao metal e que provavelmente será de forma bidentada nos três ligandos que juntamente com duas moléculas de água, detectadas por espectroscopia vibracional, resultam no número de coordenação 8. A hipótese dos grupos carboxilato fazerem a ponte entre íons vizinhos não pode ser excluída, o que poderá significar uma redução no número de moléculas de água coordenadas. Os complexos de  $Eu$  **10** e  $Tb$  **11** emitem de forma eficiente à temperatura ambiente. A transferência de energia ligando  $\rightarrow$  metal é mais eficiente no complexo de  $Tb$  **11** do que no complexo de  $Eu$  **10** e o processo de excitação via níveis de energia dos ligandos é a principal via de excitação do metal no complexo de  $Tb$  **11**. Tal como no complexo de  $Tb$  com o ácido antranílico **8**, o espectro de excitação do complexo de  $Tb$  com o ácido tio-salicílico **11** apresenta uma banda muito larga na gama 290-370 nm.

O complexo de  $Eu$  com o ácido 2,6-dihidroxibenzóico **2** foi incorporado, com sucesso, numa matriz de sílica através de uma adaptação do método sol-gel de Stöber, utilizando  $H_2O$  na promoção da hidrólise. Investigaram-se as propriedades de fotoluminescência do monolito e compararam-se com as do complexo precursor **2**. A dispersão do complexo **2** na matriz de sílica produziu a uma diminuição do tempo de vida do  $Eu^{3+}$  no nanocompósito relativamente ao complexo ( $2/SiO_2$   $0,253 \pm 0,005$  ms e **2**  $0,325 \pm 0,003$  ms).

### 3.7 Parte experimental

#### 3.7.1 Síntese de complexos do ácido 2,6-dihidroxibenzóico, 1-3 e 5

##### *Preparação de $[^n\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Ln}(2,6\text{-Hdhb})_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ , 1-3*

Soluções aquosas (20 ml) de  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (2,00 mmol) ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}$ ; respectivamente, 0,889 g, 0,856 g e 0,872 g) foram adicionadas a soluções aquosas (40 ml,  $\text{pH} \sim 3$ ) de ácido 2,6-dihidroxibenzóico (1,232 g; 8,00 mmol) e KOH (0,448 g; 8,00 mmol). Após agitar à t.a. durante 1 h, adicionou-se  $^n\text{Bu}_4\text{NCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (1,112 g; 4,00 mmol) em solução aquosa (5 ml) dando origem, de imediato, a um precipitado floculado branco. Decantou-se a solução sobrenadante donde, 1 dia depois, surgiram cristais dos complexos de Sm, Eu e Tb (**1-3**), e posteriormente cristais sem o centro metálico (**4**), adequados para difracção de raios-X de cristal único.

Utilizando o mesmo método de síntese e na ausência de lantanídeo obteve-se o sal de tetrabutylamónio do ácido 2,6-dihidroxibenzóico,  $[^n\text{Bu}_4\text{N}][2,6\text{-Hdhb}]$ .

Os valores de análise elementar dos compostos preparados apresentam-se na Tabela 3.10.

##### *Preparação de $[\text{Tb}(2,6\text{-Hdhb})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 5*

O complexo  $[\text{Tb}(2,6\text{-Hdhb})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  **5** foi sintetizado tal como é descrito por Brzyska *et al.*<sup>7</sup>

Adicionou-se  $\text{NH}_4\text{OH}$  (0,15 ml; 25 %) a uma suspensão de ácido 2,6-dihidroxibenzóico (0,308 g; 2,00 mmol) em água destilada (10 ml), com agitação constante. À solução resultante ( $\text{pH} \sim 5,02$ ) adicionou-se uma solução aquosa (5 ml) de  $\text{TbCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0,187 g; 0,50 mmol). A mistura foi agitada à t.a durante 1 h, obtendo-se um precipitado branco que foi filtrado, lavado com água destilada e seco em exsiccador com sílica gel.

**Tabela 3.10** Dados de análise elementar<sup>a</sup> (%) dos complexos **1-3**, do sal de tetrabutilamônio do ácido 2,6-dihidroxibenzoico e do composto **4**.

Composto	C	N	H
[ <sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> N][2,6-Hdhb)]	68,8 (69,8)	3,5 (3,5)	8,7 (10,5)
[ <sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> [Sm(2,6-Hdhb) <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <b>1</b>	55,1 (56,0)	2,0 (2,0)	7,1 (7,1)
[ <sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> [Eu(2,6-Hdhb) <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <b>2</b>	55,7 (55,9)	2,0 (2,0)	7,1 (7,1)
[ <sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> [Tb(2,6-Hdhb) <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <b>3</b>	55,2 (55,7)	2,0 (1,9)	7,1 (7,0)
[ <sup>n</sup> Bu <sub>4</sub> N][2,6-Hdhb)]·(2,6-H <sub>2</sub> dhb) <b>4</b>	64,54 (65,55)	2,21 (2,55)	7,84 (8,62)

<sup>a</sup> valores calculados entre parênteses

### 3.7.2 Síntese de complexos do ácido antranílico, 6-8

Adicionaram-se soluções aquosas (5 ml) de LnX<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O (0,5 mmol) (Ln = Sm, Eu e X = Cl; Ln = Tb e X = NO<sub>3</sub>) a soluções aquosas (10 ml) de ácido antranílico (274 mg; 2 mmol) e KOH (112 mg; 2 mmol). Após agitação durante 1 hora à t.a. os precipitados obtidos foram filtrados, lavados com água destilada e secos em exsiccador com sílica gel.

As fórmulas propostas para os complexos **6-8** são baseadas nos valores de análise elementar que se apresentam na Tabela 3.11.

**Tabela 3.11** Dados de análise elementar<sup>a</sup> (%) dos complexos do ácido antranílico **6-8**

Composto	C	N	H
[Sm(ant) <sub>3</sub> ]·4,5H <sub>2</sub> O <b>6</b>	39,2 (39,4)	6,8 (6,6)	3,4 (4,3)
[Eu(ant) <sub>3</sub> ]·2H <sub>2</sub> O <b>7</b>	42,8 (42,3)	7,4 (7,1)	3,8 (3,7)
[Tb(ant) <sub>3</sub> ]·2H <sub>2</sub> O <b>8</b>	42,2 (41,8)	6,9 (7,0)	3,8 (3,7)

<sup>a</sup> valores calculados entre parênteses

### 3.7.3 Síntese de complexos do ácido tio-salicílico, 9-11

As soluções aquosas (10 ml) de ácido tio-salicílico (308 mg; 2 mmol) e KOH (112 mg; 2 mmol) foram adicionadas soluções aquosas (5 ml) de  $\text{LnX}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (0,5 mmol) ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$  e  $\text{X} = \text{Cl}$ ;  $\text{Ln} = \text{Tb}$  e  $\text{X} = \text{NO}_3$ ). As misturas agitaram durante 1 hora à t.a. e os precipitados obtidos foram filtrados, lavados com água destilada e secos em exsiccador com sílica gel.

As fórmulas propostas para os complexos **9-11** são baseadas nos valores de análise elementar que se apresentam na Tabela 3.12.

**Tabela 3.12** Dados de análise elementar<sup>a</sup> (%) dos complexos do ácido tio-salicílico **9-11**

Composto	C	S	H
$[\text{Sm}(\text{HsalS})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ <b>9</b>	37,8 (38,0)	14,5 (14,5)	3,3 (3,2)
$[\text{Eu}(\text{HsalS})_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ <b>10</b>	36,2 (36,9)	14,1 (14,1)	2,9 (3,4)
$[\text{Tb}(\text{HsalS})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <b>11</b>	35,3 (35,6)	13,6 (13,6)	2,7 (3,5)

<sup>a</sup> valores calculados entre parênteses

### 3.7.4 Preparação de nanomateriais de $\text{SiO}_2$

Uma solução de DMSO (0,33 ml) contendo o complexo  $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Eu}(\text{2,6-Hdhd})_5(\text{H}_2\text{O})_2]$  **2** (5 mg;  $3,5 \times 10^{-3}$  mmol) e etanol absoluto (1 ml; 0,02 mol) adicionou-se a TEOS (0,32 ml; 1,4 mmol). Seguiu-se a adição de água destilada (2 ml; 0,11 mol) e a mistura permaneceu em repouso à t.a. até se formar um gel, em cerca de 10 dias, que secou numa estufa à temperatura de 60 °C (2-3 dias) originando peças sólidas de material nanocompósito **2**/ $\text{SiO}_2$  (monolito).

### 3.8 Referências

- <sup>1</sup> P. C. R. Soares-Santos, H. I. S. Nogueira, F. A. Almeida Paz, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, J. Klinowski, T. Trindade, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 19, 3609-3617.
- <sup>2</sup> P. C. R. Soares-Santos, H. I. S. Nogueira, R. Sá Ferreira, F. Almeida Paz, L. Carlos, J. Klinowski, T. Trindade, *J. Alloys Compd.*, **2004**, 374(1-2), 344-348.
- <sup>3</sup> F. A. Almeida Paz, P. C. R. Soares-Santos, H. I. S. Nogueira, J. Klinowski, T. Trindade, *Acta Crystallogr. Sect. E*, **2003**, E59, o506-o508.
- <sup>4</sup> F. Mauthner, *J. Prakt. Chem.*, **1930**, 124, 319.
- <sup>5</sup> S. F. M. Ali, V. R. Rao, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1975**, 37, 1041.
- <sup>6</sup> W. Brzyska, Z. Rzaczyńska, A. Kula, M. Jaroniec, *Polish J. Chem.* **1998**, 72, 2087.
- <sup>7</sup> W. Brzyska, A. Kula, Z. Rzaczyńska, M. Jaroniec, *Polish J. Chem.* **1998**, 72, 2524.
- <sup>8</sup> T. Glowiak, W. Brzyska, A. Kula, Z. Rzaczyńska, M. Jaroniec, *J. Coord. Chem.* **1999**, 48, 477.
- <sup>9</sup> G. Bandoli, A. Dolmella, T. I. A. Gerber, J. Perils, J. G. H. Preez, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 294, 114.
- <sup>10</sup> F. Cariati, L. Erre, G. Micera, A. Panzanelli, G. Ciani, A. Sironi, *Inorg. Chim. Acta*, **1983**, 80, 57.
- <sup>11</sup> G. Smith, C. H. L. Kennard, T. C. W. Mak, *Z. Kristallogr.*, **1988**, 184, 275.
- <sup>12</sup> P. A. S. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 431.
- <sup>13</sup> L. Jin, S. Lu, S. Lu, *Polyhedron*, **1996**, 15, 4069.
- <sup>14</sup> A. Kremer-Aach, W. Kläui, R. Bell, A. Strerath, H. Wunderlich, D. Mootz, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 1552.
- <sup>15</sup> V. C. Gibson, C. Redshaw, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 3207.
- <sup>16</sup> R. Murugavel, V. Karambelkar, G. Anantharaman, M. G. Walawalkar, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 1381.
- <sup>17</sup> C. S. Branch, J. Lewinski, I. Justyniak, S. G. Bott, J. Lipkowski, A. R. Barron, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 1253.
- <sup>18</sup> N. Arnaud, J. Georges, *Analyst*, **2000**, 125, 1487.
- <sup>19</sup> M. Galtayries, M. Aguilar-Caballeros, A. Gómez-Hens, *Luminescence*, **2000**, 15, 363.

- <sup>20</sup> L. J. McCaffrey, W. Henderson, B. K. Nicholson, J. E. Mackay, M. B. Dinger, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 2577.
- <sup>21</sup> M. Sokolov, N. Fyodorova, N. Pervukhina, V. Fedorov, *Inorg. Chem. Comm.*, **2001**, 4, 261.
- <sup>22</sup> W. Henderson, L. J. McCaffrey, B. K. Nicholson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 2753.
- <sup>23</sup> W. Henderson, B. K. Nicholson, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, 346, 7.
- <sup>24</sup> K. Nomiya, N. C. Kasuga, I. Takamori, K. Tsuda, *Polyhedron*, **1998**, 17, 3519.
- <sup>25</sup> G. Wilkinson, C. Oldham, *Comprehensive Coordination Chemistry*, 1<sup>st</sup> ed., Pergamon, Oxford, **1987**, vol. 2, 435-459.
- <sup>26</sup> W. P. Griffith, H. I. S. Nogueira, B. C. Parkin, R. N. Sheppard, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 1775-1781.
- <sup>27</sup> X. Cheng, X. Zhu, Y. Xu, S. S. Raj, S. Öztürk, H. Fun, J. Ma, X. You, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 2919.
- <sup>28</sup> A. L. Rheingold, W. King, *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 1715.
- <sup>29</sup> A. F. Borowski, D. J. Cole-Hamilton, *Polyhedron*, **1993**, 12, 1757.
- <sup>30</sup> M. G. A. E. Wahed, S. M. Metwally, M. M. E. Gamel, S. M. A. E. Haleem, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2001**, 22, 663.
- <sup>31</sup> W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.*, **1968**, 26, 62.
- <sup>32</sup> B. Yan, H.-j. Zhang, S.-b. Wang, J.-z. Ni, *J. Photochem. Photob. A*, **1998**, 112, 231.
- <sup>33</sup> H. Li, S. Inoue, K.-i. Machida, G.-y. Adachi, *Chem Mater.*, **1999**, 11, 3171.



# Capítulo 4

---

**Estudos de coordenação de lantanídeos com  
derivados de [60]fulereno**





## Capítulo 4 - Estudos de coordenação de lantanídeos com derivados de [60]fulereno

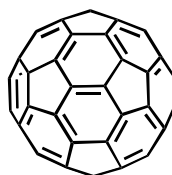
4.1 Introdução .....	127
4.1.1 [60]Fuleroeno .....	127
4.1.2 Compostos de lantanídeos com [60]fulereno .....	128
4.1.3 Derivatização química do [60]fulereno .....	129
<i>Reacção de cicloadição 1,3-dipolar</i> .....	130
<i>Reacção de adição nucleofílica</i> .....	132
4.2 Compostos de lantanídeos com [60]fulereno derivatizado com o ácido 5-formil-salicílico .....	133
4.2.1 Métodos de síntese .....	133
4.2.2 Caracterização espectroscópica .....	134
<i>Caracterização por espectroscopia vibracional</i> .....	134
<i>Caracterização por espectroscopia de RMN</i> .....	136
<i>Caracterização por espectrometria de massa e por EDS</i> .....	137
4.2.3 Estudos de fotoluminescência .....	138
4.3 Compostos de lantanídeos com [60]fulereno derivatizado com 4'-formilbenzo-15-coroa-5 .....	139
4.3.1 Métodos de síntese .....	139
4.3.2 Estrutura cristalina .....	142
4.3.3 Caracterização espectroscópica .....	144
<i>Caracterização por espectroscopia vibracional</i> .....	144
<i>Caracterização por espectroscopia de RMN</i> .....	148
<i>Caracterização por espectrometria de massa e por EDS</i> .....	151
4.3.4 Estudos de fotoluminescência .....	153
4.4 Compostos de lantanídeos com [60]fulereno derivatizado com malonato de dietilo ..	157
4.4.1 Métodos de síntese .....	157
4.4.2 Caracterização espectroscópica .....	158
4.5 Conclusões .....	159
4.6 Parte experimental .....	161
4.6.1 Síntese de complexos de lantanídeos com ácido 5-formil-salicílico, <b>1-3</b> .....	161
4.6.2 Derivatização do [60]fulereno com ácido 5-formil-salicílico, <b>4</b> .....	162
4.6.3 Síntese <i>one-pot</i> de compostos de lantanídeos contendo [60]fulereno derivatizado com ácido 5-formil-salicílico, <b>5-6</b> .....	162
4.6.4 Síntese de compostos de lantanídeos com 4'-formilbenzo-15-coroa-5, <b>7-9</b> ....	162
4.6.5 Síntese de [Tb(acac)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> , <b>10</b> .....	163
4.6.6 Derivatização do [60]fulereno com 4'-formilbenzo-15-coroa-5, <b>11</b> .....	163
4.6.7 Síntese de compostos de lantanídeos com [60]fulereno derivatizado com 4'-formilbenzo-15-coroa-5, <b>12-14</b> .....	164
4.6.8 Síntese <i>one-pot</i> de compostos de lantanídeos contendo [60]fulereno derivatizado com 4'-formilbenzo-15-coroa-5, <b>15-16</b> .....	164
4.6.9 Derivatização do [60]fulereno com malonato de dietilo, <b>17</b> .....	164
4.7 Referências .....	165

Este capítulo teve como objectivo investigar a coordenação de derivados do [60]fulereno ( $C_{60}$ ) a iões lantanídeo(III) e a sua fotoluminescência.<sup>1</sup> A ausência de compostos deste tipo na literatura e a possibilidade das unidades de  $C_{60}$  nos ligandos poderem actuar como colectores de radiação, transferindo energia para o lantanídeo (efeito antena), motivou o trabalho apresentado neste capítulo. A derivatisação do fullereno foi feita de modo a obter derivados com grupos dadores de oxigénio em posição adequada para a coordenação. Os derivados do  $C_{60}$  utilizados foram preparados a partir do ácido 5-formil-salicílico, do 4'-formilbenzo-15-coroa-5 e do malonato de dietilo. A preparação dos compostos de lantanídeos(III) com o ácido 5-formil-salicílico, o 4'-formilbenzo-15-coroa-5 e o benzo-15-coroa-5 revelou ser uma ajuda valiosa na interpretação dos resultados obtidos para os compostos de lantanídeos(III) baseados em derivados do  $C_{60}$ .

## 4.1 Introdução

### 4.1.1 [60]Fulereno

O [60]fulereno ( $C_{60}$ ), Figura 4.1, também designado por “Buckminsterfullereno”, foi descoberto em 1985, por Kroto, Heath, O’Brien, Curl e Smalley,<sup>2</sup> como resultado, algo inesperado, durante a investigação dos mecanismos pelos quais se formam longas cadeias de carbono no espaço interestelar. Em 1996, o Prémio Nobel da Química foi atribuído precisamente aos investigadores Kroto, Curl e Smalley pela descoberta do  $C_{60}$ . A produção em larga escala do  $C_{60}$ ,<sup>3</sup> a partir de 1990, promoveu o desenvolvimento da química dos fulerenos.<sup>4</sup>



**Figura 4.1** [60]Fulereno,  $C_{60}$ .

Os fulerenos, como por exemplo o  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{76}$  e  $C_{84}$ , são moléculas formadas por átomos de carbono, curvas e fechadas, que constituem a terceira forma alotrópica do

carbono, para além das já conhecidas grafite e diamante. O mais abundante dos fulerenos é o  $C_{60}$ , sendo, por isso, o mais acessível e, portanto, aquele que originou a maior parte da investigação desenvolvida.<sup>4</sup>

No  $C_{60}$ , cada átomo de carbono encontra-se ligado a outros três, formando doze pentágonos e vinte hexágonos. Cada pentágono está rodeado por cinco hexágonos resultando numa molécula esférica de elevada simetria e com uma estrutura icosaédrica. O  $C_{60}$  é caracterizado espectroscopicamente por um singuleto no espectro de RMN de  $^{13}C$  (143,2 ppm, numa solução de benzeno), por quatro modos de frequência activos no IV (526, 576, 1182, 1428  $cm^{-1}$ ) e por dez modos de frequência activos em Raman (270, 431, 493, 708, 773, 1099, 1248, 1426, 1469, 1573  $cm^{-1}$ ).<sup>4,5</sup>

Esta molécula suscitou interesse na comunidade científica que desenvolveu derivados do [60]fulereno com vista às suas possíveis aplicações em Ciência dos Materiais<sup>6-8</sup> e em Química Medicinal.<sup>9-12</sup> Alguns derivados do [60]fulereno exibem actividade biológica, nomeadamente no campo da terapia fotodinâmica,<sup>13</sup> outros inibem a enzima protease do HIV.<sup>14,15</sup> A fotoactividade ou electroactividade apresentada por alguns derivados do [60]fulereno encontra-se descrita.<sup>16-18</sup>

Encontra-se descrita na literatura uma grande variedade de complexos de metais de transição do bloco *d* baseados no [60]fulereno.<sup>5,19</sup> Pelo contrário, não foram encontradas referências acerca de complexos de lantanídeos contendo fulerenos.

#### 4.1.2 Compostos de lantanídeos com [60]fulereno

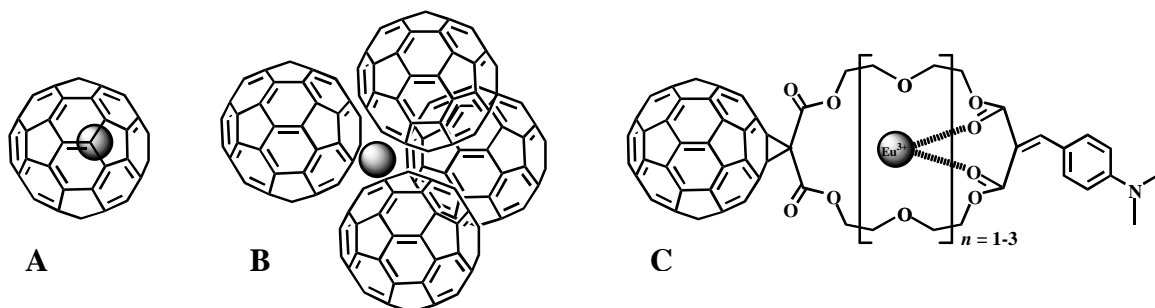
Apesar de existirem estudos sobre lantanofulerenos endoédricos ( $Ln@C_n$ ),<sup>10,20-28</sup> a química de coordenação de lantanídeos com o fullereno derivatizado é um campo de investigação ainda por explorar, facto que motivou, em grande parte, o trabalho de investigação descrito neste capítulo.

Após a descoberta do  $C_{60}$ , Heath *et al.* apresentou evidências para a formação do complexo estável  $La@C_{60}$ , isto é, um átomo de La dentro da cavidade esférica do  $C_{60}$  (Figura 4.2 A).<sup>20</sup> Foi demonstrado que a maior parte dos metais de Ln pode ser encapsulada nos fulerenos maiores, como por exemplo o  $C_{82}$ , e formar metalofulerenos endoédricos relativamente estáveis, tendo o  $La@C_{82}$  revelado ser o mais estável.<sup>21</sup> A partir daqui, desenvolveu-se o interesse em encapsular um ou mais átomos metálicos na cavidade

dos fulerenos originando novas espécies ou materiais com propriedades especiais, nomeadamente propriedades ópticas e de supercondutividade.<sup>22,23</sup> A preparação de  $\text{Ln@C}_{80}$ ,  $\text{Ln@C}_{82}$  e  $\text{Ln}_2\text{@C}_{80}$ , para a maioria dos metais de Ln, pode ser feita com rendimento e selectividade elevados.<sup>24</sup> O composto  $[\text{Gd@C}_{82}(\text{OH})_x]$  revelou mecanismos de relaxação únicos quando comparado com complexos de  $\text{Gd}^{3+}$  convencionais, sugerindo que os metalofulerenos hidroxilados podem ser usados como agentes de contraste em MRI.<sup>10</sup>

Além dos lantanofulerenos endoédricos, encontram-se referidos na literatura aglomerados organometálicos constituídos por átomos de Eu e Ho e por moléculas de  $\text{C}_{60}$  (Figura 4.2 B), com a composição predominante  $\text{Ln}_x(\text{C}_{60})_{x+3}$  ( $x = 1-4$ ).<sup>29</sup>

Recentemente, estando já a decorrer este trabalho de investigação, surgiu a primeira referência a um complexo de európio(III) exoédrico com [60]fulereno, não tendo, contudo, este complexo sido isolado no estado sólido.<sup>30</sup> Os autores mostraram, com base em estudos em solução por espectroscopia de UV/Vis, a formação de complexos de Eu(III) com derivados do [60]fulereno representados na Figura 4.2 C.<sup>30</sup>

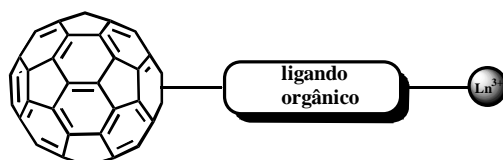


**Figura 4.2** Compostos de lantanídeos com [60]fulereno: (A)  $\text{La@C}_{60}$ ; (B)  $\text{Ln}(\text{C}_{60})_4$ , Ln = Eu e Ho; (C) complexo de Eu(III) com [60]fulereno derivatizado (em solução).

#### 4.1.3 Derivatização química do [60]fulereno

Neste trabalho, a derivatização química do [60]fulereno compreendeu reacções de cicloadição 1,3-dipolar e reacções de adição nucleofílica, por forma a obter grupos adequados para coordenar a iões lantanídeo(III) (Esquema 4.1). Foi feita a adição de ligandos aromáticos contendo grupos dadores de O, que coordenam bem com os lantanídeos. Utilizaram-se também éteres de coroa e dicetonatos para derivatizar o [60]fulereno. Estes derivados contêm unidades de  $\text{C}_{60}$ , que poderão formar uma camada

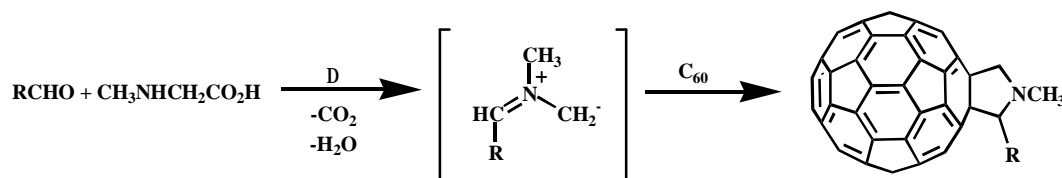
hidrofóbica em redor do lantanídeo no complexo, protegendo esse ião central de moléculas de solvente que diminuem a sua fotoemissão.



Esquema 4.1

### Reacção de cicloadição 1,3-dipolar

Na reacção de cicloadição 1,3-dipolar, ou bis-adição de Prato, um aldeído reage com *N*-metilglicina, espécie 1,3-dipolos muito reactiva, formando uma imina que reage com o [60]fulereno dando origem à fuleropirrolidina correspondente (Esquema 4.2), com rendimento de 41 % para  $R = H$ .<sup>31</sup>



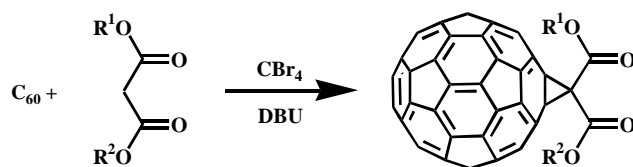
Esquema 4.2

No caso em que o aldeído utilizado é o ácido 5-formil-salicílico ( $H_2salCHO$ ), obtém-se um derivado do [60]fulereno onde  $R =$  ácido salicílico. Encontram-se descritos na literatura compostos de coordenação envolvendo o ácido salicílico e iões lantanídeo(III).<sup>32-36</sup> Geralmente, formam-se complexos do tipo  $LnL_3$ , onde o modo de coordenação mais comum é aquele em que o grupo carboxilato coordena de modo bidentado e/ou em ponte entre lantanídeos vizinhos.<sup>32-36</sup> É possível, no entanto, encontrar o modo de coordenação em quelato-*OO* formado pelo grupo hidroxilo (ainda que protonado) e por um dos átomos de O do grupo carboxilato.<sup>32,33</sup> Relativamente às propriedades de luminescência, encontram-se publicados estudos baseados em complexos de  $Tb^{3+}$  com o ácido salicílico.<sup>37-40</sup>

No caso em que o aldeído de partida é o 4'-formilbenzo-15-coroa-5, obtém-se um derivado do [60]fulereno onde R = éter 15-coroa-5. Um derivado análogo foi preparado por Guo *et al.* utilizando glicina em vez da *N*-metilglicina.<sup>41</sup> Os éteres de coroa representam uma classe muito importante de ligandos na química de coordenação de lantanídeos.<sup>42-44</sup> Encontram-se resolvidas as estruturas cristalinas para complexos de iões lantanídeo(III) com os éteres de coroa formada por quatro,<sup>45</sup> cinco<sup>46-48</sup> ou seis<sup>49-51</sup> átomos de O. Em particular, relativamente ao éter 15-coroa-5, encontram-se resolvidas as estruturas cristalinas para os complexos de Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup> e Lu<sup>3+</sup>. A estrutura cristalina do complexo [Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>)] mostra que o éter de coroa se encontra coordenado ao catião Eu<sup>3+</sup> através dos cinco átomos de O e os aniões nitrato estão também coordenados ao Eu<sup>3+</sup> de forma bidentada; o ião Eu<sup>3+</sup> fica situado entre o éter de coroa de um lado e os aniões nitrato do outro (ver Capítulo 1, Figura 1.5 b).<sup>46</sup> No complexo [Sm(C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]·C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O·3ClO<sub>4</sub>, o catião Sm<sup>3+</sup> está coordenado a cinco átomos de O do éter 15-coroa-5 e a quatro moléculas de água, das quais três fazem ponte através de ligações de hidrogénio ao segundo éter 15-coroa-5 e a quarta forma ligações de hidrogénio com três aniões perclorato e uma molécula de água.<sup>47</sup> No caso do Gd<sup>3+</sup> e do Lu<sup>3+</sup>, a fórmula adoptada foi [Ln(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>]·Cl<sub>3</sub>·C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>, em que moléculas de água coordenadas ao metal estabelecem ligações de hidrogénio com o éter e outras moléculas de água participam em ligações de hidrogénio com os aniões cloreto.<sup>48</sup> O éter benzo-15-coroa-5, designação vulgar de 2,3-benzo-1,4,7,10,13-pentaoxaciclopentadeca-2-eno (diâmetro da cavidade = 1,7-2,2 Å), forma complexos estáveis com nitratos de lantanídeo(III) dando origem a complexos 1:1, [Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>)] (Ln = La-Nd, Sm) e [Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO)] (Ln = Sm-Lu), cuja composição química foi deduzida a partir de resultados de análise elementar, termogravimetria, IV e RMN de <sup>1</sup>H.<sup>52</sup> Encontram-se descritos na literatura estudos de luminescência, no estado sólido, para complexos de Eu<sup>3+</sup> com os éteres 12-coroa-4,<sup>45</sup> 15-coroa-5<sup>46</sup> e 18-coroa-6<sup>51</sup>. A luminescência do complexo de Eu<sup>3+</sup> com o éter benzo-15-coroa-5 foi investigada em solução de acetonitrilo.<sup>53</sup>

*Reacção de adição nucleofílica*

A ciclopropanação de fulerenos, através da reacção com bromomalonatos na presença de base, é uma reacção de adição nucleofílica. Esta reacção, também designada por reacção de Bingel, é um dos métodos mais eficientes para a síntese de metanofulerenos.<sup>54</sup> Assim, por tratamento básico do malonato pretendido com DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) na presença do [60]fulereno e de uma fonte de bromo ( $\text{CBr}_4$ ) ocorre a conversão no metanofulerenos correspondente (Esquema 4.3), à temperatura ambiente e com bom rendimento.<sup>55</sup>



Esquema 4.3

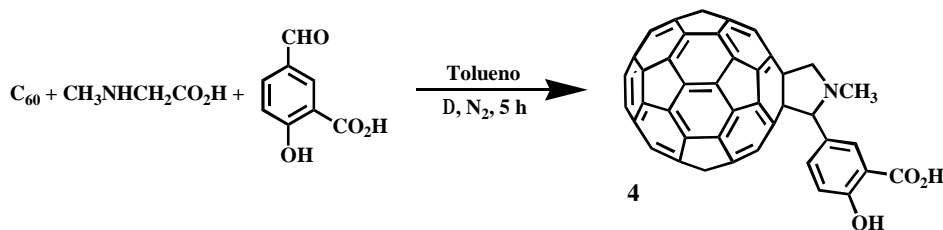
O derivado do [60]fulereno obtido utilizando malonatos apresenta dois grupos cetona em posição análoga àquela que é encontrada nas *b*-dicetonas. As *b*-dicetonas,  $\text{R}^1\text{COCH}_2\text{COR}^2$ , cujo derivado simples é a acetilacetona ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ), formam uma classe de ligandos com modos de coordenação muito versáteis, dos quais o mais comum é em quelato-*OO*, quando monodesprotonados.<sup>56</sup> São bem conhecidos complexos do tipo *b*-dicetonato-lantanídeo(III) ( $\text{LnL}_3$ ) em que o lantanídeo tende a completar a esfera de coordenação com bases de Lewis, como por exemplo a água.<sup>57-64</sup> Contudo, é também conhecido um elevado número de complexos com *b*-dicetonas no estado neutro coordenadas em quelato-*OO*.<sup>65-67</sup> Encontram-se na literatura diversos estudos de luminescência sobre complexos de lantanídeos(III) com este tipo de ligandos.<sup>68-73</sup>

## 4.2 Compostos de lantanídeos com [60]fulereno derivatizado com o ácido 5-formil-salicílico

### 4.2.1 Métodos de síntese

Os modos de coordenação do ácido 5-formil-salicílico aos iões  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}$ ) foram investigados *a priori*. Foram obtidos os novos complexos  $\text{K}_3[\text{Ln}(\text{salCHO})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}$  **1**,  $\text{Eu}$  **2**,  $\text{Tb}$  **3**), por precipitação a partir de soluções aquosas contendo cloreto do lantanídeo(III), ácido 5-formil-salicílico e hidróxido de potássio.

Derivatizou-se o [60]fulereno com o ácido 5-formil-salicílico, por reacção de cicloadição 1,3-dipolar, obtendo-se a fuleropirrolidina **4** (Esquema 4.4), que se revelou insolúvel nos solventes usuais impossibilitando, desta forma, a pretendida complexação a iões lantanídeo(III). Em alternativa, tentou-se a reacção de cicloadição 1,3-dipolar ao  $\text{C}_{60}$  dos complexos **1-3**, previamente preparados, que não foi bem sucedida devido à insolubilidade dos complexos em tolueno, o solvente utilizado para a reacção. Realizou-se então uma síntese *one-pot*, partindo de  $\text{C}_{60}$ , *N*-metilglicina, ácido 5-formil-salicílico e acetilacetato de  $\text{Eu(III)}$ , nas mesmas condições experimentais da cicloadição 1,3-dipolar, tendo-se isolado no estado sólido o composto de  $\text{Eu(III)}$  **5**. O composto análogo de  $\text{Tb(III)}$  **6** foi obtido utilizando o acetilacetato de  $\text{Tb(III)}$ . A caracterização dos compostos **5** e **6** permite deduzir que a referida síntese *one-pot* levou à formação daquele que terá sido o primeiro composto isolado de lantanídeo(III) contendo [60]fulereno derivatizado. A estrutura destes compostos (**5** e **6**) não está, no entanto, completamente esclarecida.



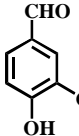
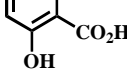
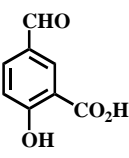
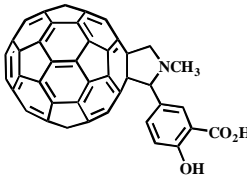
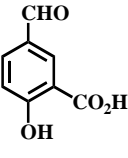
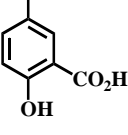
Esquema 4.4



A insolubilidade exibida pelos compostos **4-6** dificultou a sua caracterização, pelo que se tentou obter informação a partir de diversas técnicas aplicadas nos compostos sólidos.

Na Tabela 4.1 apresenta-se a fórmula proposta para os compostos **1-4** juntamente com o ligando ou reagentes de partida e a fonte de lantanídeo(III) (quando aplicado) utilizada na síntese dos compostos **1-6**.

**Tabela 4.1** Ligando ou reagentes de partida, fonte de Ln(III) para os compostos **1-6** e fórmula proposta para os compostos **1-4**.

Composto	Ligando ou reagentes de partida	Fonte de Ln(III)	Fórmula proposta
<b>1</b>		SmCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	K <sub>3</sub> [Ln(salCHO) <sub>3</sub> ]·nH <sub>2</sub> O
<b>2</b>		EuCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	
<b>3</b>	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	TbCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	
<b>4</b>	C <sub>60</sub> + CH <sub>3</sub> NHCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H + 	-	 C <sub>70</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub>
<b>5</b>		Eu(acac) <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O	
<b>6</b>	C <sub>60</sub> + CH <sub>3</sub> NHCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H + 	Tb(acac) <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O	

## 4.2.2 Caracterização espectroscópica

### *Caracterização por espectroscopia vibracional*

Os compostos **1-6** foram caracterizados por espectroscopia vibracional e as bandas mais sensíveis à coordenação apresentam-se na Tabela 4.2. As atribuições das bandas efectuaram-se com base no estudo realizado para os complexos de lantanídeos(III) com o ácido 2,6-dihidroxibenzóico (secção 3.2.3).

Os espectros de absorção no IV e de difusão de Raman dos complexos de lantanídeos(III) com o ácido 5-formil-salicílico **1-3** são muito semelhantes para os três compostos. Nos complexos, a banda de elongação  $\nu_{as}(\text{CO}_2)$  desvia-se para números de onda inferiores (até  $58 \text{ cm}^{-1}$ ), enquanto que a banda de elongação  $\nu_s(\text{CO}_2)$  sofre desvios para números de onda superiores (até  $29 \text{ cm}^{-1}$ ), relativamente ao ligando livre. Observam-se, ainda, desvios para números de onda superiores (até  $27 \text{ cm}^{-1}$ ), no caso da banda atribuída à elongação da ligação C–O do grupo hidroxilo,  $\nu(\text{CO})_h$ . Os desvios observados sugerem que a coordenação ao catião  $\text{Ln}^{3+}$  por parte dos ligandos envolve um dos átomos de O do grupo carboxilo e o átomo de O do grupo hidroxilo desprotonados, formando um quelato-*OO*. Nos espectros de IV observa-se uma banda larga a cerca de  $3400 \text{ cm}^{-1}$ , atribuída às elongações das ligações O–H das moléculas de água de hidratação e/ou coordenadas. A banda atribuída à elongação C=O do grupo formilo,  $\nu(\text{C=O})_f$ , observada tanto no espectro de IV como no de Raman dos complexos, desvia-se para

**Tabela 4.2** Dados de espectroscopia vibracional do ácido 5-formil-salicílico e dos compostos **1-6**.

Composto	Espectroscopia vibracional <sup>a</sup> ( $\text{cm}^{-1}$ )			
	$\nu(\text{C=O})_f$	$\nu_{as}(\text{CO}_2)^b$	$\nu_s(\text{CO}_2)^c$	$\nu(\text{CO})_h$
$\text{H}_2\text{salCHO}$	1681 mF <i>1698 mf</i>	1656 mF <i>1655 mF</i>	1274 F <i>1271 f</i>	1189 mF <i>1189 f</i>
$\text{K}_3[\text{Sm}(\text{salCHO})_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ <b>1</b>	1664 F <i>1651 f</i>	1606 mF <i>1604 mF</i>	1290 F <i>1290 mf</i>	1216 F <i>1218 f</i>
$\text{K}_3[\text{Eu}(\text{salCHO})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ <b>2</b>	1664 F <i>1659 m</i>	1598 mF <i>1596 mF</i>	1288 F <i>1286 mf</i>	1201 F <i>1206 f</i>
$\text{K}_3[\text{Tb}(\text{salCHO})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ <b>3</b>	1664 F <i>1666 m</i>	1600 mF <i>1598 mF</i>	1303 F <i>1303 mf</i>	1211 F <i>1213 f</i>
$\text{C}_{70}\text{H}_{11}\text{NO}_3$ <b>4</b>	- -	1656 om -	1291 mf -	1213 mf -
Composto <b>5</b>	1659 om <i>1655 om</i>	1598 mF <i>1592 om</i>	1290 F <i>1292 mf</i>	1203 F <i>1204 mf</i>
Composto <b>6</b>	1658 om <i>1654 f</i>	1600 mF <i>1594 F</i>	1290 F <i>1290 mf</i>	1205 F <i>1206 m</i>

<sup>a</sup> Dados de Raman em itálico; <sup>b</sup>  $\nu(\text{C=O})$  e <sup>c</sup>  $\nu(\text{C–O})$  no  $\text{H}_2\text{salCHO}$  e no composto **4**; mF-muito forte, F-forte, om-ombro, m-média, f-fraca, mf-muito fraca.

números de onda inferiores (até  $17\text{ cm}^{-1}$ ) relativamente ao ligando livre, possivelmente devido ao seu envolvimento em ligações de hidrogénio. O balanço de cargas para os complexos  $\text{K}_3[\text{Ln}(\text{salCHO})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  requer que os três ligandos 5-formil-salicilato possuam carga 2- ( $\text{salCHO}^{2-}$ ).

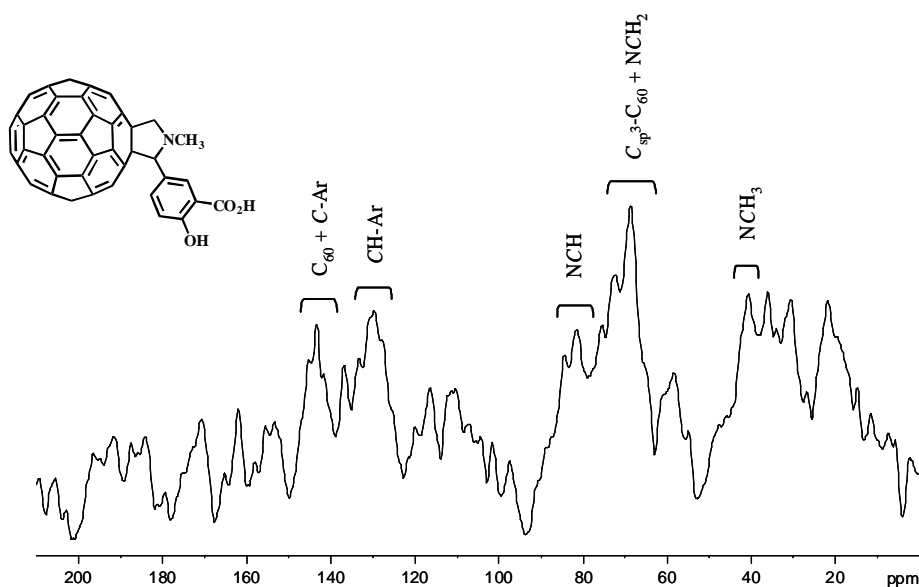
Relativamente ao composto **4** ([60]fulereno derivatizado com o ácido 5-formil-salicílico), os espectros vibracionais são dominados pelas vibrações características do  $\text{C}_{60}$ :  $1428\text{ m}$ ,  $1182\text{ m}$ ,  $576\text{ m}$  e  $526\text{ mF}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) no IV; e  $1574\text{ m}$ ,  $1468\text{ mF}$ ,  $1424\text{ f}$ ,  $1250\text{ m}$ ,  $1100\text{ m}$ ,  $772\text{ m}$ ,  $710\text{ f}$ ,  $495\text{ F}$ ,  $432\text{ F}$  e  $272\text{ F}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) no Raman. No espectro de absorção no IV é possível identificar as elongações anti-simétrica e simétrica do grupo carboxilato e a elongação  $\nu(\text{CO})_{\text{h}}$  como bandas muito fracas. Também se observa o desaparecimento da banda de elongação  $\text{C}=\text{O}$  do grupo formilo, tal como é exigido pela reacção de cicloadição, indicando que a reacção de derivatização do [60]fulereno terá sido bem sucedida.

Obtiveram-se espectros de absorção no IV semelhantes para os sólidos isolados **5** e **6** (compostos de  $\text{Ln}(\text{III})$  com a fuleropirrolidina **4**), os quais, por sua vez, são semelhantes aos espectros de IV dos complexos de  $\text{Ln}(\text{III})$  com o ácido 5-formil-salicílico **1-3**. Além disso, no espectro de IV dos compostos **5** e **6** observa-se a banda a  $526\text{ cm}^{-1}$  característica do  $\text{C}_{60}$  (muito forte no  $\text{C}_{60}$ ), cuja intensidade se torna média no composto **5** e fraca no composto **6**. Os espectros de difusão de Raman são dominados pelas bandas correspondentes às vibrações características da molécula  $\text{C}_{60}$  ( $1572\text{ e }1475\text{ m}$ ,  $1465\text{ e }1467\text{ mF}$ ,  $1251\text{ mf}$ ,  $1100\text{ e }1099\text{ mf}$ ,  $772\text{ mf}$ ,  $495\text{ e }496\text{ F}$  e  $272\text{ F cm}^{-1}$ ) e mostram, inequivocamente, a presença de [60]fulereno nos compostos **5** e **6**. Estes resultados sugerem que o procedimento de síntese dos compostos **5** e **6** (síntese *one-pot*, síntese do composto **4** na presença de  $\text{Eu}(\text{acac})_3$  ou  $\text{Tb}(\text{acac})_3$ ) dá origem a um produto que inclui a unidade  $\text{C}_{60}$  e em que o ambiente de coordenação poderá ser semelhante ao dos compostos **1-3**.

#### *Caracterização por espectroscopia de RMN*

O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **4** no estado sólido com polarização cruzada (CP MAS) apresentado na Figura 4.3, mostra picos a  $143,4$ ;  $129,7$ ;  $81,6$  e  $68,7\text{ ppm}$ , que se destacam do ruído. As atribuições dos picos, assinaladas no próprio

espectro, fizeram-se com base em dados da literatura para compostos análogos.<sup>74,75</sup> Pode assumir-se que o átomo de C do grupo NCH<sub>3</sub> corresponde ao pico a 40,7 ppm, de acordo o desvio químico usualmente observado para este átomo.<sup>74,75</sup> Este espectro mostra claramente sinais devidos às unidades de C<sub>60</sub>, ao anel de pirrolidina e ao anel aromático. A dificuldade em obter um espectro de RMN de <sup>13</sup>C CP MAS foi agravada no caso do composto **5**, provavelmente, devido à menor quantidade de sólido disponível para a análise e ao paramagnetismo do európio(III) presente neste composto, resultando num espectro onde é praticamente impossível distinguir os sinais do ruído.

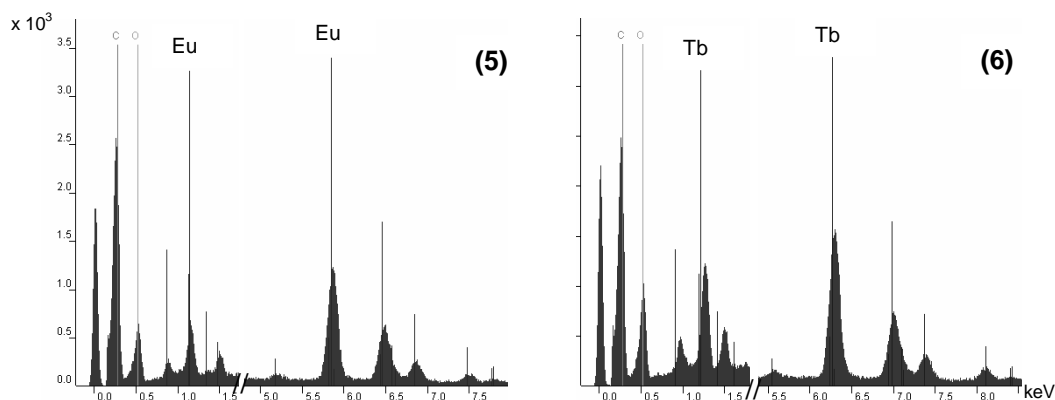


**Figura 4.3** Espectro de RMN de <sup>13</sup>C CP MAS do composto **4**.

#### *Caracterização por espectrometria de massa e por EDS*

Foi registado o espectro de massa, através da técnica MALDI-TOF, para o composto **4**, detectando-se os iões [M]<sup>+</sup> = 914 e [C<sub>60</sub>]<sup>+</sup> = 720 m/z. Este resultado confirma a fórmula esperada (C<sub>70</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub>) para o composto **4**.

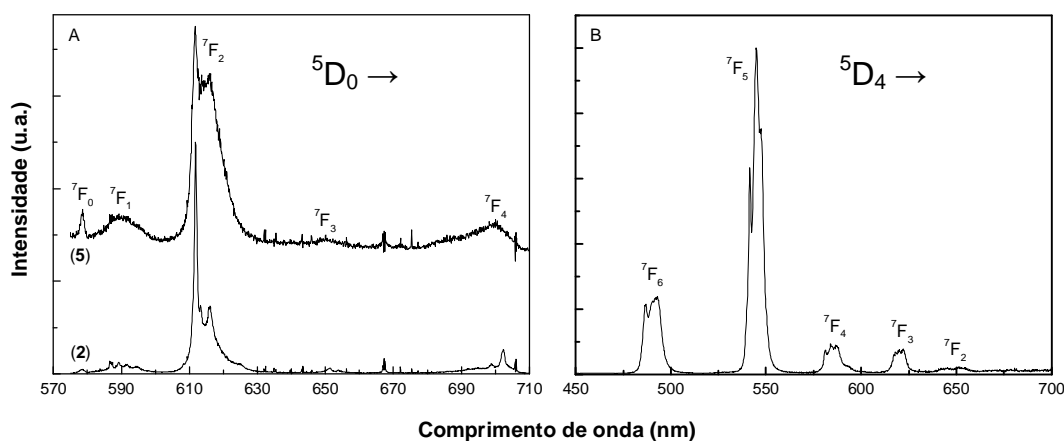
O resultado da análise por EDS (espectroscopia de energia dispersiva) efectuada para os sólidos dos compostos **5** e **6** é apresentado na Figura 4.4. Todos os picos observados nesta figura correspondem ao lantanídeo, Eu (**5**) e Tb(**6**), para além dos picos correspondentes aos elementos C e O, os quais se encontram devidamente assinalados. Esta análise mostrou, de forma inequívoca, a presença de Eu e de Tb nestes compostos.



**Figura 4.4** Resultado da análise por EDS dos compostos **5** e **6**, com uma energia incidente de 25,0 keV.

### 4.2.3 Estudos de fotoluminescência

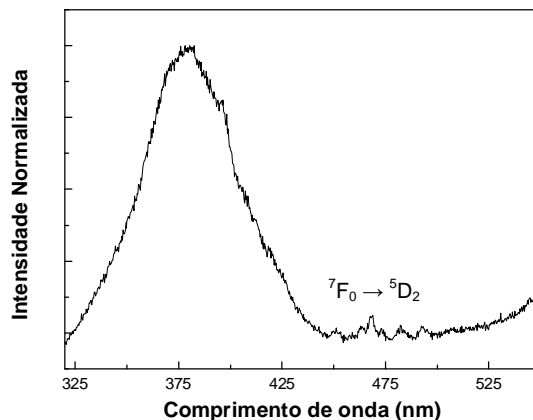
A Figura 4.5 A mostra os espectros de emissão para os compostos **2** e **5** (A) e **3** (B), obtidos a 300 K e com excitação a 395 (**2** e **5**) e 360 nm (**3**). Nos espectros de emissão dos compostos de  $\text{Eu}^{3+}$  observam-se apenas linhas estreitas atribuídas às transições intra- $4f^6$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ),  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$ . O espectro de emissão do composto **3** apresenta unicamente transições intra- $4f^8$ ,  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{6-2}$ , características do  $\text{Tb}^{3+}$ .



**Figura 4.5** Espectros de emissão dos compostos **2** e **5** (A), e **3** (B) obtidos a 300 K com excitação a 395 (A) e 360 nm (B).

O espectro de excitação do composto **5**, medido a 300 K e monitorizado a 612 nm (Figura 4.6) apresenta uma banda larga, com o máximo a cerca de 380 nm, atribuída aos níveis de energia excitados do ligando, e o nível excitado  $^5\text{D}_2$  do  $\text{Eu}^{3+}$  de baixa intensidade.

Este resultado, juntamente com o facto de não se detectar a emissão dos níveis do ligando no correspondente espectro de emissão, indica que o processo de excitação via níveis de energia dos ligandos é a principal via de excitação do metal e que os processos de transferência de energia ligando  $\rightarrow$  metal ocorrem de forma eficiente ou que a desactivação dos níveis excitados do ligando é essencialmente não radiativa.



**Figura 4.6** Espectro de excitação do composto **5** obtido a 300 K e monitorizado a 612 nm.

Os estudos de fotoluminescência efectuados evidenciam a presença de  $\text{Eu}^{3+}$  no composto **2** e de  $\text{Tb}^{3+}$  no composto **3**, e confirmam a presença de  $\text{Eu}^{3+}$  no composto **5** também evidenciada por EDS. No caso do composto **6**, não foi possível detectar emissão eficiente à temperatura ambiente.

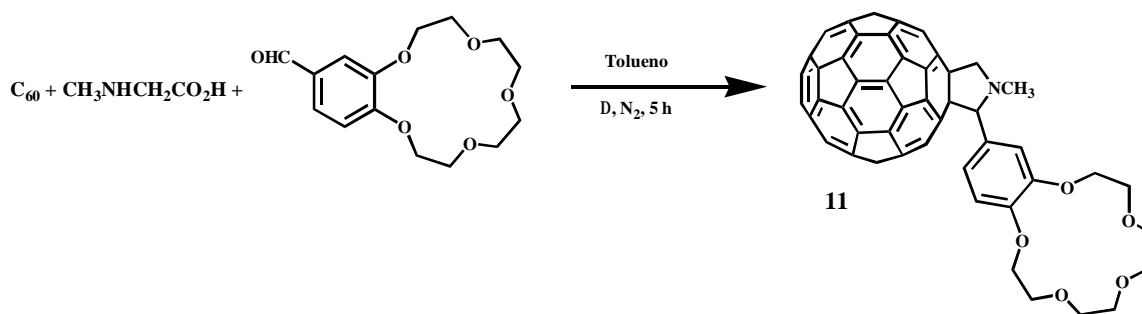
### 4.3 Compostos de lantanídeos com [60]fulereno derivatizado com 4'-formilbenzo-15-coroa-5

#### 4.3.1 Métodos de síntese

Foram preparados inicialmente complexos de lantanídeos(III) com o éter 4'-formilbenzo-15-coroa-5 (compostos **7-9**), e posteriormente também com o éter benzo-15-coroa-5 não formilado (composto **10**). Os compostos **7-9**,  $[\text{Ln}(\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_6)(\text{NO}_3)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}$  **7**,  $\text{Eu}$  **8**,  $\text{Tb}$  **9**), precipitam imediatamente quando

soluções concentradas de nitratos de Ln(III) em acetona entram em contacto com soluções concentradas do éter 4'-formilbenzo-15-coroa-5 em acetona.

Derivatizou-se o [60]fulereno com o éter 4'-formilbenzo-15-coroa-5, através da bis-adição de Prato, tendo sido obtida a fuleropirrolidina **11** ( $C_{77}H_{25}NO_5$ ), Esquema 4.5. A reacção do composto **11** com uma mistura de acetilacetonato de Ln(III) e nitrato de Ln(III), origina de imediato precipitados correspondentes aos compostos **12** (La), **13** (Eu) e **14** (Tb). Os compostos **12-14** sintetizados são os primeiros compostos de lantanídeos isolados como sólidos e contendo o [60]fulereno derivatizado com fórmula conhecida,  $[Ln(acac)(NO_3)_2(H_2O)_3] \cdot C_{77}H_{25}NO_5$ , deduzida a partir dos estudos efectuados.

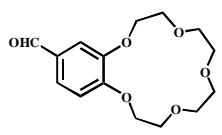
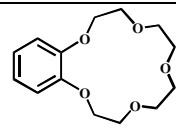
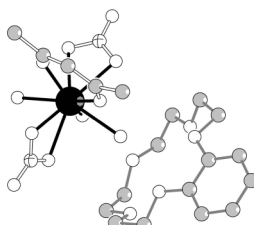
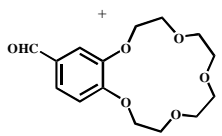
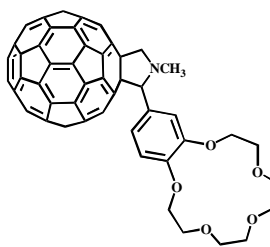
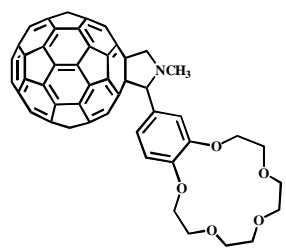
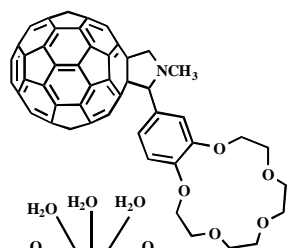
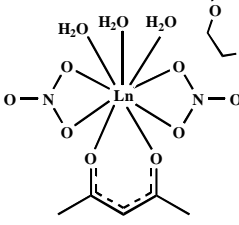
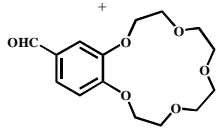


A reacção entre o éter benzo-15-coroa-5 e uma mistura de acetilacetonato de Tb(III) e nitrato de Tb(III), através de um método análogo ao utilizado na síntese dos compostos **12-14**, deu origem ao novo composto  $[Tb(acac)(NO_3)_2(H_2O)_3] \cdot C_{14}H_{20}O_5$  **10**. O ligando utilizado (éter benzo-15-coroa-5) possui o mesmo centro de coordenação que o ligando **11**, diferindo pela ausência da unidade de  $C_{60}$ . O composto **10** cristalizou com maior facilidade e a sua estrutura cristalina foi resolvida por difracção de raios-X de cristal único.

O procedimento experimental para a síntese da fuleropirrolidina **11** foi realizado com adição de  $Ln(NO_3)_3$  (síntese *one-pot*) dando origem aos compostos **15** (Sm) e **16** (Eu).

Na Tabela 4.3 apresenta-se a fórmula proposta para os compostos **7-16** juntamente com o ligando ou reagentes de partida e fonte de lantanídeo(III) (quando aplicado) utilizados na síntese dos compostos.

**Tabela 4.3** Ligando ou reagentes de partida, fonte de Ln(III) e fórmula proposta para os compostos 7-16.

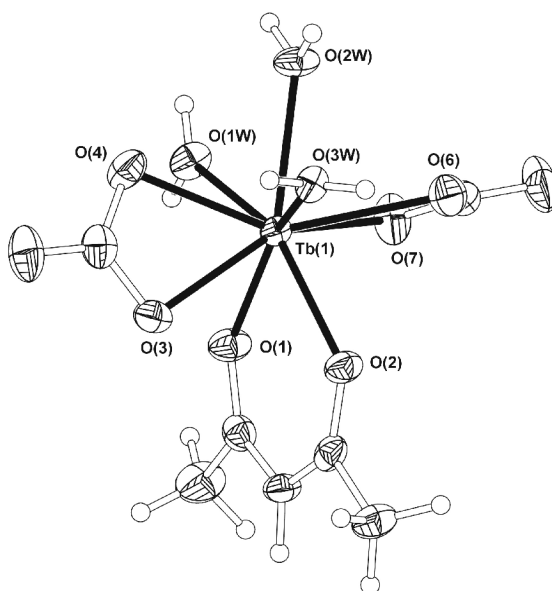
Composto	Ligando ou reagentes de partida	Fonte de Ln(III)	Fórmula proposta
7		Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	
8		Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	[Ln(C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]·nH <sub>2</sub> O
9		Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	
10	 C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub>	Tb(acac) <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O + Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	 [Tb(acac)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]·C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub>
11	C <sub>60</sub> + CH <sub>3</sub> NHCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H + 	-	 C <sub>77</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>5</sub>
12	 C <sub>77</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>5</sub>	La(acac) <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O + La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O	
13		Eu(acac) <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O + Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	
14		Tb(acac) <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O + Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	
15	C <sub>60</sub> + CH <sub>3</sub> NHCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H + 	Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Ln(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·C <sub>77</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>5</sub> ·nH <sub>2</sub> O
16		Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	



### 4.3.2 Estrutura cristalina

A síntese do composto **10** e a resolução da sua estrutura cristalina revelaram-se de extrema utilidade na investigação dos compostos de lantanídeos(III) baseados no [60]fulereno derivatizado com 4'-formilbenzo-15-coroa-5 (**12-14**), devido à dificuldade em obter cristais destes compostos.

A estrutura cristalina do composto **10** contém um catião  $\text{Tb}^{3+}$ , cristalograficamente único, coordenado a um anião acetilacetonato, a três moléculas de água e a dois aniões nitrato, numa geometria que pode ser descrita como uma bipirâmide pentagonal. A coordenação dos aniões acetilacetonato e nitrato ocorre de forma bidentada que juntamente com as três moléculas de água perfaz o número de coordenação 9 (Figura 4.7).



**Figura 4.7** Diagrama de ORTEP do complexo  $[\text{Tb}(\text{acac})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ ; os átomos estão representados com elipsóides térmicos com probabilidade de 50 %.

Os aniões nitrato ocupam posições axiais da bipirâmide pentagonal, em que a distância média Tb-O é de 2,48 Å (Tabela 4.4), e o ângulo O-Tb-O é de 51,5°. O anião acetilacetonato adota o seu modo de coordenação típico, de modo bidentado formando um anel de seis átomos, tal como é descrito na literatura para complexos de lantanídeos(III) relacionados,<sup>76-79</sup> e forma um ângulo O-Tb-O de 74,72(10)°, muito semelhante àquele que se observa na série de compostos  $[\text{Ln}(\text{terpy})(\text{acac})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_n]$ ,

onde Ln = La-Lu, excepto Ce e Pm) descrita por Fukuda *et al.*<sup>78</sup> O comprimento de ligação Tb-O<sub>água</sub> é idêntico para as três moléculas de água, cujo valor médio é de 2,42 Å (Tabela 4.4), o que está de acordo com os valores da literatura.<sup>80-83</sup> As moléculas de água coordenadas encontram-se envolvidas em cinco ligações de hidrogénio fortes, com duas moléculas vizinhas de benzo-15-coroa-5 (Tabela 4.5), formando um ziguezague supramolecular unidimensional (Figura 4.8).

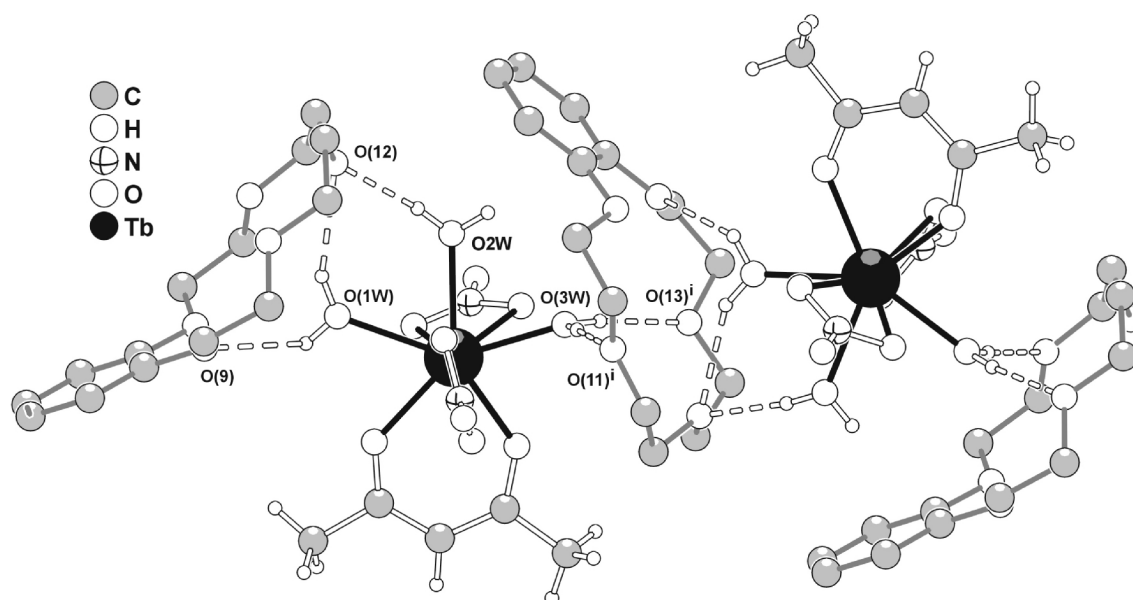
**Tabela 4.4** Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação na esfera de coordenação do complexo **10**.

Tb(1)-O(1W)	2,436(3)	Tb(1)-O(3)	2,484(3)
Tb(1)-O(2W)	2,437(3)	Tb(1)-O(4)	2,495(3)
Tb(1)-O(3W)	2,388(3)	Tb(1)-O(6)	2,504(3)
Tb(1)-O(1)	2,320(3)	Tb(1)-O(7)	2,431(3)
Tb(1)-O(2)	2,303(3)		
O(1W)-Tb(1)-O(2W)	68,83(11)	O(1)-Tb(1)-O(3)	77,78(10)
O(1W)-Tb(1)-O(3)	104,06(10)	O(1)-Tb(1)-O(4)	105,40(10)
O(1W)-Tb(1)-O(4)	74,74(10)	O(1)-Tb(1)-O(6)	118,23(10)
O(1W)-Tb(1)-O(6)	117,74(11)	O(1)-Tb(1)-O(7)	76,50(11)
O(2W)-Tb(1)-O(3)	125,62(10)	O(2)-Tb(1)-O(1W)	143,77(10)
O(2W)-Tb(1)-O(4)	76,15(11)	O(2)-Tb(1)-O(2W)	142,80(10)
O(2W)-Tb(1)-O(6)	71,49(10)	O(2)-Tb(1)-O(3W)	80,75(9)
O(3W)-Tb(1)-O(1W)	135,01(10)	O(2)-Tb(1)-O(1)	74,72(10)
O(3W)-Tb(1)-O(2W)	73,37(9)	O(2)-Tb(1)-O(3)	73,04(10)
O(3W)-Tb(1)-O(3)	78,98(10)	O(2)-Tb(1)-O(4)	121,39(10)
O(3W)-Tb(1)-O(4)	73,28(9)	O(2)-Tb(1)-O(6)	74,80(10)
O(3W)-Tb(1)-O(6)	69,93(10)	O(2)-Tb(1)-O(7)	90,76(11)
O(3W)-Tb(1)-O(7)	121,10(10)	O(7)-Tb(1)-O(1W)	75,80(10)
O(1)-Tb(1)-O(1W)	69,50(10)	O(7)-Tb(1)-O(2W)	80,61(11)
O(1)-Tb(1)-O(2W)	136,12(9)	O(7)-Tb(1)-O(3)	152,46(11)
O(1)-Tb(1)-O(3W)	150,14(10)		

**Tabela 4.5** Distâncias (Å) e ângulos (°) entre átomos dadores (D) e aceptadores (A) das ligações de hidrogénio no complexo **10**.

D...A	d(D...A)	$\pi$ (D—H...A)
O(1W—H(1D))...O(12)	3,047(5)	152(4)
O(1W—H(1E))...O(9)	2,968(4)	120(4)
O(2W—H(2A))...O(12)	2,749(4)	172(4)
O(3W—H(3A))...O(13) <sup>i</sup>	2,790(4)	170(4)
O(3W—H(3B))...O(11) <sup>i</sup>	2,771(4)	173(4)

Simetria usada para gerar átomos equivalentes: <sup>i</sup> -x, -1/2+y, 1/2-z.

**Figura 4.8** Ziguezague supramolecular unidimensional formado por [Tb(acac)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>].C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>; omitiram-se os átomos de H associados às moléculas benzo-15-coroa-5.

### 4.3.3 Caracterização espectroscópica

#### *Caracterização por espectroscopia vibracional*

Os dados de espectroscopia vibracional para os compostos **7-10** e as moléculas 4'-formilbenzo-15-coroa-5 e benzo-15-coroa-5, apresentam-se na Tabela 4.6, e para os compostos **11-16** encontram-se na Tabela 4.7. As atribuições das bandas seleccionadas são baseadas em dados da literatura.<sup>52,68,84</sup>

**Tabela 4.6** Dados de espectroscopia vibracional dos éteres 4'-formilbenzo-15-coroa-5 e benzo-15-coroa-5 e dos compostos **7-10**.

Composto	Espectroscopia vibracional <sup>a</sup> (cm <sup>-1</sup> )				
	n(CH)	n(C=O)	n(Ar-O-C)	n(C-O-C)	n <sub>s</sub> (NO <sub>2</sub> )
4'-formilbenzo-15-coroa-5 (C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub> )	3079 f, 2929 m, 2869 m	1689 mF	1270 mF, 1243 F	1137 mF	-
	<i>3081 f, 2933 F, 2873 m</i>	<i>1674 mF</i>	<i>1273 mf, 1244 mf</i>	<i>1141 mf</i>	-
[Sm(C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ].H <sub>2</sub> O <b>7</b>	2931 m	1652 mF	1274 mF, 1251 om	1126 mF	1045 m
	<i>3079 mf, 2936 mf, 2893 mf</i>	<i>1648 F</i>	<i>1268 f, 1236 mf</i>	<i>1128 mf</i>	<i>1060 mf</i>
[Eu(C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ].3,5H <sub>2</sub> O <b>8</b>	2919 m, 2884 m	1650 mF	1272 mF, 1234 om	1124 mF	1060 m
	<i>3081 mf, 2940 mf, 2894 mf</i>	<i>1648 F</i>	<i>1269 m, 1237 mf</i>	<i>1128 mf</i>	<i>1061 mf</i>
[Tb(C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ].2H <sub>2</sub> O <b>9</b>	2919 m, 2886 m	1652 mF	1274 mF, 1236 om	1124 mF	1060 m
	<i>3080 mf, 2935 mf, 2894 mf</i>	<i>1649 m</i>	<i>1271 m, 1238 mf</i>	<i>1129 mf</i>	<i>1060 mf</i>
Benzo-15-coroa-5 (C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> )	3060 f, 2940 mF, 2915 mF, 2865 mF	-	1259 mF, 1228 F	1124 mF	-
	<i>3070 mF, 2943 mF, 2915 mF, 2864 mF</i>	-	<i>1260 mf</i>	<i>1137 mf</i>	-
[Tb(acac)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ].C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> <b>10</b>	2936 m, 2915 m, 2883 m	-	1259 mF, 1222 F	1124 mF	1049 m
	<i>3083 m, 2921 mF, 2896 F</i>	-	-	-	<i>1049 m</i>

<sup>a</sup> Dados de Raman em itálico; mF-muito forte, F-forte, om-ombro, m-média, f-fraca, mf-muito fraca.

**Tabela 4.7** Dados de espectroscopia vibracional dos compostos **11-16**.

Composto	Espectroscopia vibracional <sup>a</sup> (cm <sup>-1</sup> )						
	Vibrações do C <sub>60</sub>	n(CH)	n(Ar-O-C)	n(C-O-C)	n <sub>s</sub> (NO <sub>2</sub> )	[n(C-CH <sub>3</sub> ) + n(C-O)] <sub>acac</sub>	[n(C-C) + d <sub>esqueleto</sub> ] <sub>acac</sub>
C <sub>77</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>5</sub> <b>11</b>	526 mF, 574 m, 1178 m, 1429 F 275 F, 491 F, 1462 mF, 1571 m	2938 m, 2915 m, 2864m 2947 mf	1267 mF, 1230 F	1131 mF	- -	- -	- -
[La(acac)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ].C <sub>77</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>5</sub> <b>12</b>	528 om, 1164 f, 1432 om 1461 F, 1568 f	2938 m	1243 om	1118 m	1045 m 1050 F	1024 om	653 om
[Eu(acac)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ].C <sub>77</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>5</sub> <b>13</b>	526 m, 1168 f, 1430 F 270 f, 488 f, 771 mf, 1462 mF, 1569 m	2945 f, 2923 f, 2873 f 2934 F	1267 m, 1242 om	1126 m	1047 m 1043 m	1020 m 1019 mf	653 om
[Tb(acac)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ].C <sub>77</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>5</sub> <b>14</b>	526 mf, 1170 f, 1430 om 272 m, 496 m, 772 f, 1467 F, 1575 F	2931 om	1267 f, 1245 om	1122 m	1045 m	1022 om	653 om
Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .C <sub>77</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>5</sub> .nH <sub>2</sub> O <b>15</b>	526 m, 1182 f, 1427 F 272 mF, 496 mF, 772 F, 1468 mF, 1574 m	2922 mf	1286 m	1120 om	1051 F	- -	- -
Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .C <sub>77</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>5</sub> .nH <sub>2</sub> O <b>16</b>	526 m, 1182 f, 1428 F 272 F, 496 F, 773 m, 1467 mF, 1573 m	2921 f	1290 mf	1118 om	1055 F	- -	- -

<sup>a</sup> Dados de Raman em itálico; mF-muito forte, F-forte, om-ombro, m-média, f-fraca, mf-muito fraca

Nos espectros de absorção no IV dos compostos **7-9** observam-se bandas largas entre 3100 e 2800  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas às elongações C–H da molécula 4'-formilbenzo-15-coroa-5. A banda atribuída à elongação C=O do grupo formilo,  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , observada em ambos os espectros vibracionais dos compostos **7-9**, desvia-se para números de onda inferiores (39  $\text{cm}^{-1}$ ) sugerindo que este grupo poderá estar coordenado, a um centro metálico. A banda forte observada a 1243  $\text{cm}^{-1}$  no ligando livre, atribuída à elongação Ar–O–C, diminui de intensidade relativamente à banda a 1270  $\text{cm}^{-1}$  nos compostos **7-9** e a banda de elongação C–O–C desvia-se para números de onda inferiores (até 13  $\text{cm}^{-1}$ ), sugerindo que os átomos de O do éter benzo-15-coroa-5 estão envolvidos na coordenação ao lantanídeo. A coordenação do anião nitrato, de modo bidentado, ao catião lantanídeo é evidenciada pela presença da banda de elongação  $\nu_s(\text{NO}_2)$  observada a cerca de 1060  $\text{cm}^{-1}$ . Assim, tal como acontece na estrutura cristalina do complexo análogo de Eu(III) com o éter 15-coroa-5<sup>46</sup> e com base no balanço de cargas exigido, os compostos **7-9** deverão conter três aniões nitrato coordenados ao  $\text{Ln}^{3+}$ .

A presença da unidade benzo-15-coroa-5 e dos ligandos acetilacetonato e nitrato no complexo **10** é detectada nos espectros de IV e Raman. As bandas atribuídas às elongações C–H das moléculas orgânicas observam-se entre 3100 e 2800  $\text{cm}^{-1}$ . Não se verificam desvios nas bandas de elongação  $\nu(\text{Ar}-\text{O}-\text{C})$  e  $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$  do complexo **10**, relativamente à molécula benzo-15-coroa-5, de acordo com o facto do éter não estar envolvido na coordenação ao  $\text{Tb}^{3+}$  (como mostra a estrutura cristalina). O ligando acetilacetonato é detectado pelas bandas  $\nu(\text{C}-\text{CH}_3) + \nu(\text{C}-\text{O})$  e  $\nu(\text{C}-\text{C}) + \delta_{\text{esqueleto}}$  que surgem, respectivamente, a 1025/1029  $\text{cm}^{-1}$  (com intensidade média) e a 653/652  $\text{cm}^{-1}$  (com intensidade fraca). A banda a 1049  $\text{cm}^{-1}$ , observada em ambos os espectros vibracionais, corresponde ao grupo nitrato coordenado de forma bidentada,  $\nu_s(\text{NO}_2)$ , como mostra a estrutura cristalina deste complexo.

Os espectros de absorção no IV dos compostos **11-16** evidenciam a presença da unidade de [60]fulereno através de um conjunto de bandas que lhe são características, em particular a banda a 526  $\text{cm}^{-1}$ . Também os espectros de difusão de Raman mostram a presença do [60]fulereno nestes compostos através das bandas médias a 1574-1571  $\text{cm}^{-1}$  e muito fortes a 1468-1461  $\text{cm}^{-1}$ . Nos compostos **12-16** observam-se desvios na banda atribuída à elongação C–O–C para números de onda inferiores (até 13  $\text{cm}^{-1}$ ), relativamente ao composto **11**. A banda forte a 1230  $\text{cm}^{-1}$  no composto **11**, atribuída à elongação

Ar–O–C, surge menos intensa e a cerca de  $1243\text{ cm}^{-1}$  nos compostos **12-14**. Estes desvios podem resultar da existência de ligações de hidrogénio envolvendo o éter de coroa. No caso dos compostos **15** e **16** observa-se, a cerca de  $1290\text{ cm}^{-1}$ , uma única banda atribuída à elongação Ar–O–C que surge a números de onda superiores e com menor intensidade, quando comparada com as bandas muito forte a  $1267\text{ cm}^{-1}$  e forte a  $1230\text{ cm}^{-1}$  no composto **11**. Nos espectros de absorção no IV dos compostos **12-14**, é possível detectar a unidade acetilacetato através das bandas de elongação C–CH<sub>3</sub> e C–O ( $1024\text{--}1020\text{ cm}^{-1}$ ) e C–C e  $\delta_{\text{esqueleto}}$  ( $653\text{ cm}^{-1}$ ). Todos os compostos de lantanídeos(III) **12-16** apresentam a banda característica atribuída ao grupo nitrato coordenado de forma bidentada entre  $1045$  e  $1055\text{ cm}^{-1}$ .

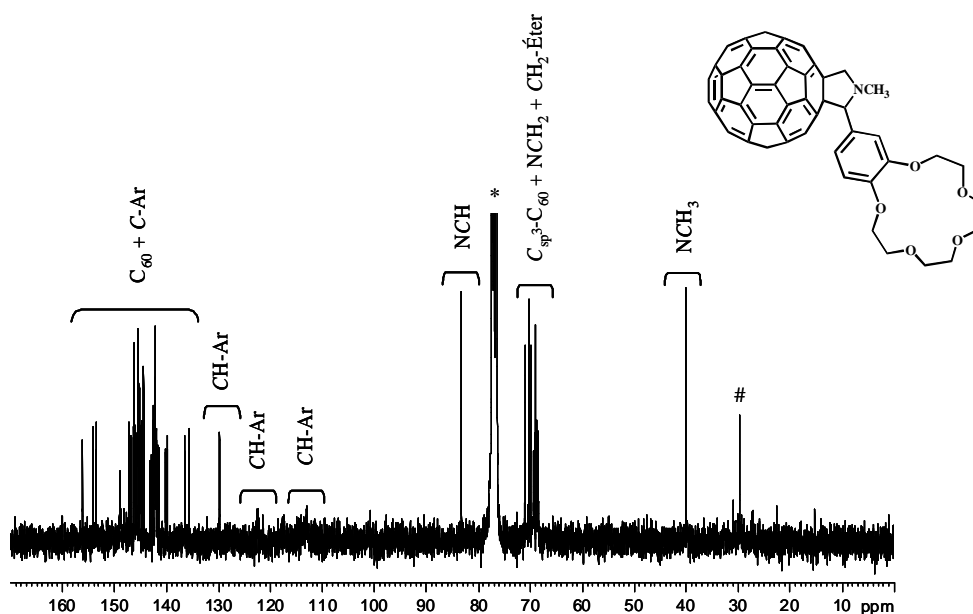
Pela análise dos espectros vibracionais, é possível afirmar que os compostos **12-14** contêm o ligando **11** ([60]fulereno derivatizado), acetilacetato e aniões nitrato, possivelmente com uma estrutura semelhante àquela que foi determinada por difracção de raios-X de cristal único para o composto **10**. No caso dos compostos **15** e **16**, o procedimento de síntese originou um composto que contém o ligando **11** e  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , possivelmente ligados através de ligações de hidrogénio, semelhante ao observado no composto **10**.

#### *Caracterização por espectroscopia de RMN*

A solubilidade do composto **11** em clorofórmio permitiu a sua caracterização por RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  em solução. O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **11** em clorofórmio apresenta-se na Figura 4.9. Os compostos **7**, **12** e **15** foram caracterizados por RMN de  $^{13}\text{C}$  CP MAS por se revelarem insolúveis nos solventes mais comuns, tendo sido seleccionados os compostos de La e Sm por serem os lantanídeos que originam menos interferência com o sinal de RMN. Colectou-se, também, o espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP MAS do composto **11**, que é apresentado na Figura 4.10 juntamente com o espectro do composto de La(III) **12**. Na Figura 4.11 apresentam-se os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP MAS dos compostos de Sm(III) com o éter 4'-formilbenzo-15-coroa-5 **7** e com o derivado do [60]fulereno **15**. As atribuições dos sinais foram feitas com base em dados da literatura para compostos análogos.<sup>74,75</sup>

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do composto **11**, em clorofórmio, mostra dois singletos, a 2,80 (3H,  $\text{NH}_3$ ) e 4,85 (1H,  $\text{NCH-Ar}$ ) ppm, e dois dupletos, a 4,24 (1H,  $\text{NCH}_2$ ,  $J = 9,4$  Hz) e 4,97 (1H,  $\text{NCH}_2$ ,  $J = 9,4$  Hz) ppm, correspondentes aos prótons do anel de pirrolidina e do grupo metilo. Os restantes prótons, relativos ao éter e ao anel aromático, encontram-se nos multipletos a, 3,74-3,76 (8H, éter), 3,88-3,91 (4H, éter), 4,13-4,14 (4H, éter) e 6,88 (3H, Ar, largo) ppm.

Ambos os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP MAS da fuleropirrolidina **11**, em solução (Figura 4.9) e no estado sólido (Figura 4.10) mostram os sinais relativos aos átomos de C do anel de pirrolidina ( $\text{NCH}_2$  e  $\text{NCH}$ ) e do grupo metilo ( $\text{NCH}_3$ ). O sinal mais intenso no espectro no estado sólido a cerca de 70 ppm inclui os sinais atribuídos a  $\text{NCH}_2$ ,  $\text{C}_{\text{sp}^3}$  do  $\text{C}_{60}$  e os sinais correspondentes ao éter 15-coroa-5. Só é possível detectar o sinal do outro  $\text{C}_{\text{sp}^3}$  do  $\text{C}_{60}$  no espectro no estado sólido (a 77,5 ppm), uma vez que, quando em solução, encontra-se encoberto pelo sinal do solvente,  $\text{CDCl}_3$  (\*). Entre 135 e 156 ppm observam-se os sinais dos restantes átomos do  $\text{C}_{60}$  e dos átomos de C do grupo arilo ( $\text{C-Ar}$ ). Os átomos de carbono  $\text{CH-Ar}$  visualizam-se melhor no espectro no estado sólido. O sinal detectado a cerca de 30 ppm resulta de vestígios de acetona (#).

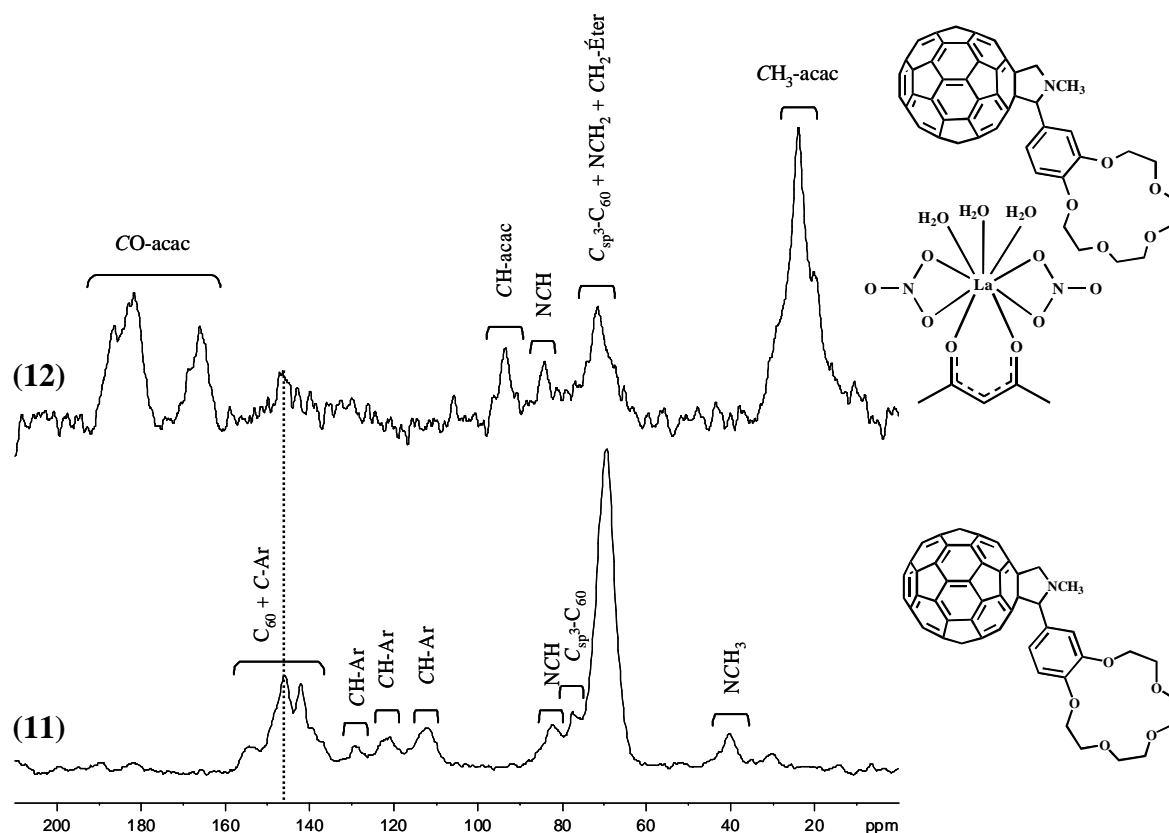


**Figura 4.9** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do composto **11** em  $\text{CDCl}_3$ .

\* Sinal do solvente,  $\text{CDCl}_3$ . # Sinal resultante de vestígios de acetona.



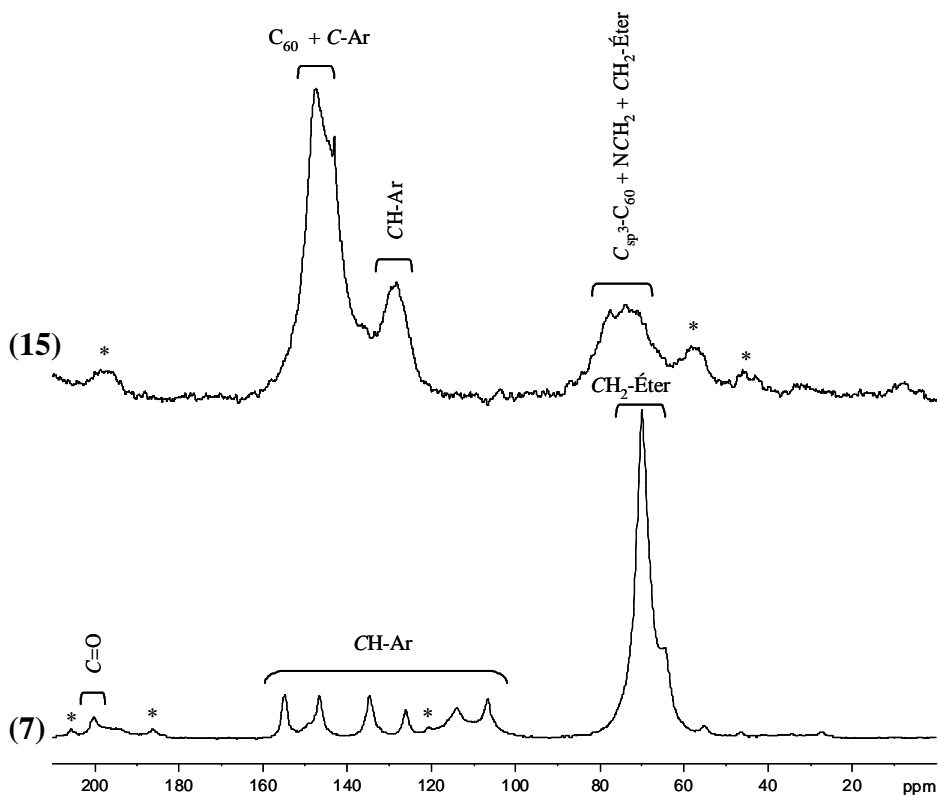
Na Figura 4.10 apresentam-se os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP MAS do composto de La **12** e do seu precursor fuleropirrolidina **11**. No espectro do composto de La **12** observam-se, claramente, os sinais correspondentes ao acetilacetonato e ao éter 15-coroa-5. Os sinais devidos ao  $\text{C}_{60}$  surgem com uma intensidade baixa e na mesma posição relativamente à fuleropirrolidina **11**. Esta técnica de análise deu uma maior evidência da presença de acetilacetonato no composto **12**.



**Figura 4.10** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP MAS dos compostos **11** e **12**.

No espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  CP MAS do composto de Sm **7** (Figura 4.11) identificam-se todos os sinais esperados cujas atribuições se encontram assinaladas no próprio espectro. Os picos assinalados com \* correspondem a bandas de rotação. Os sinais devidos aos átomos de C do éter apresentam uma intensidade relativa maior, em relação aos restantes átomos de C aromáticos. Esta diferença na intensidade relativa dos sinais é também observada no espectro do 4'-formilbenzo-15-coroa-5 (não apresentado), contudo é acentuada no espectro do composto **7**. Não ocorrem quaisquer desvios nos sinais do composto **7** quando comparando com o 4'-formilbenzo-15-coroa-5. O espectro obtido para

o composto **15** (Figura 4.11) é de difícil interpretação por apresentar diversas bandas de rotação sobrepostas aos sinais que se pretendem observar. Contudo, pode assumir-se que os picos a 147,5 e 128,3 ppm correspondem a átomos de C do C<sub>60</sub> e do anel aromático, e os átomos de carbono CH<sub>2</sub>-éter, NCH<sub>2</sub> e C<sub>sp</sub><sup>3</sup>-C<sub>60</sub> encontram-se na região 68-80 ppm.

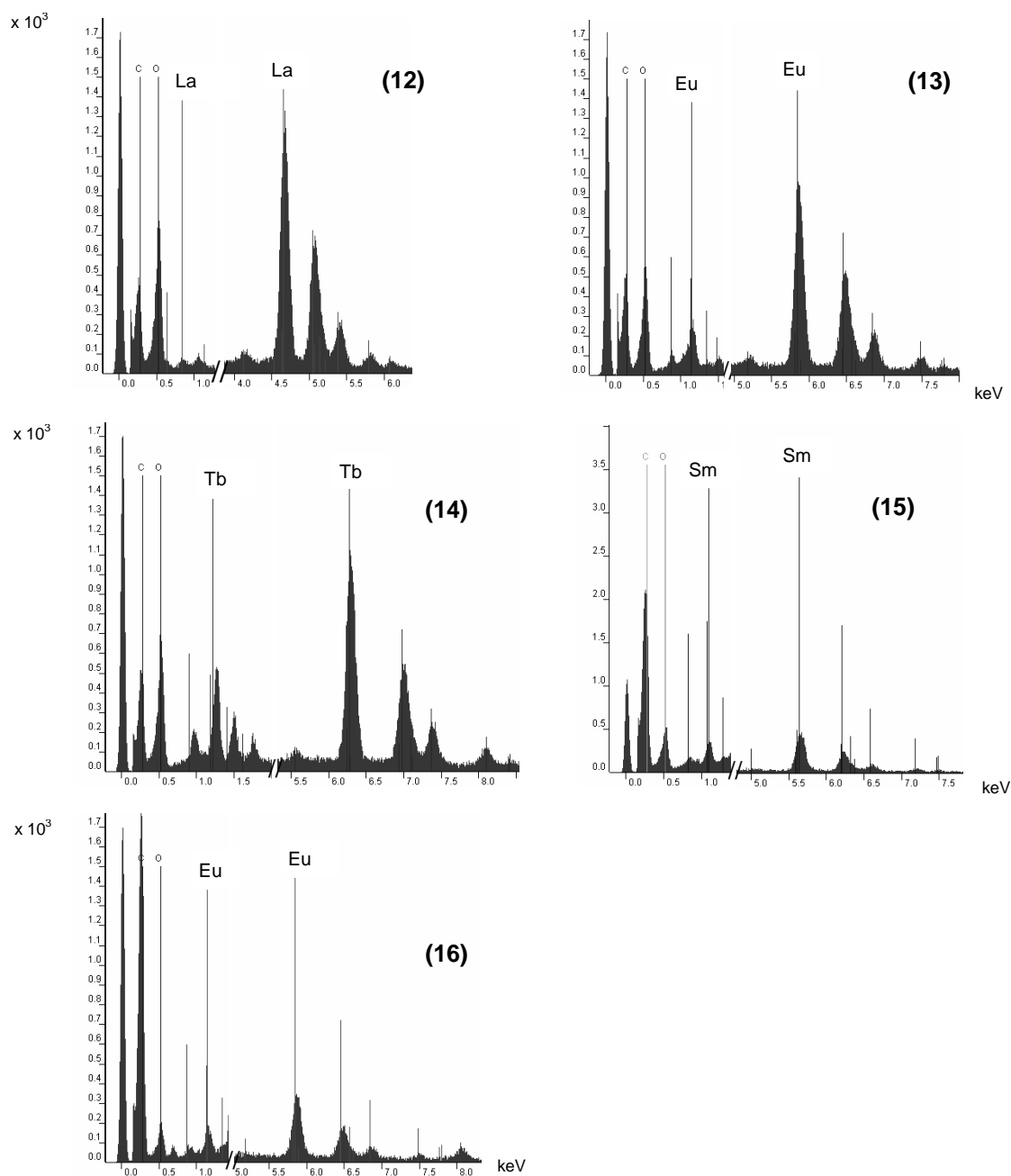


**Figura 4.11** Espectro de RMN de <sup>13</sup>C CP MAS dos compostos **7** (a) e **15** (b). \* Bandas de rotação.

#### Caracterização por espectrometria de massa e por EDS

Registaram-se os espectros de massa, utilizando a técnica de MALDI-TOF, para o composto **11**, tendo sido detectados os iões [M]<sup>+</sup> = 1044 e [C<sub>60</sub>]<sup>+</sup> = 720 m/z. Este resultado mostra que o composto **11** corresponde efectivamente à fórmula esperada, C<sub>77</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>5</sub>. O espectro de MALDI-TOF para o composto **15** mostra o ião a 1407,8 m/z que poderá corresponder a um composto constituído por: ligando **11**, Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> e 1,5 moléculas de H<sub>2</sub>O, ou seja {C<sub>77</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>5</sub>·Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·1,5H<sub>2</sub>O}. No caso do composto **16**, o ião observado no espectro de MALDI-TOF a 1436,5 m/z poderá corresponder à fórmula {C<sub>77</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>5</sub>·Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O}.

A análise por EDS (Figura 4.12) efectuada para os sólidos dos compostos **12-16** mostrou os picos correspondentes a La (**12**), Eu (**13** e **16**), Tb (**14**) e Sm (**15**), evidenciando a presença dos lantanídeos nestes compostos. Todos os picos correspondem aos lantanídeos com excepção daqueles que se encontram assinalados pelos elementos C e O.

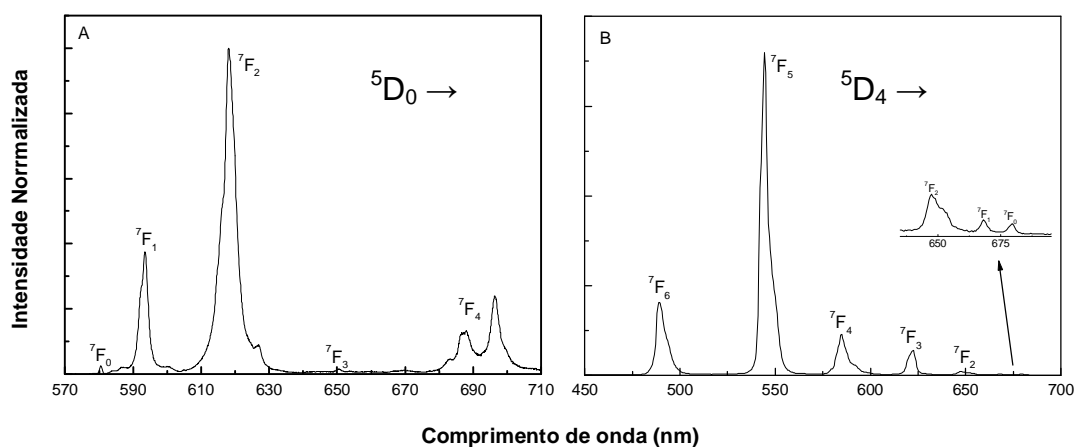


**Figura 4.12** Resultado da análise por EDS dos compostos **12-16**, com uma energia incidente de 25,0 keV.

#### 4.3.4 Estudos de fotoluminescência

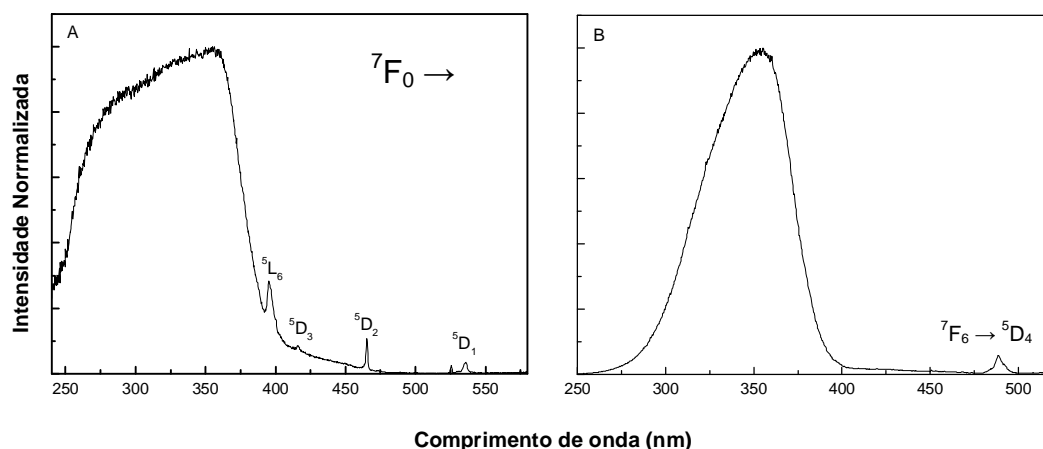
Investigou-se a fotoluminescência dos compostos **7-10**, **13**, **14** e **16** cujos resultados são apresentados e discutidos de seguida.

O composto de Sm **7** não apresentou emissão eficiente à temperatura ambiente, enquanto que os compostos de Eu **8** e Tb **9** emitem eficientemente a essa temperatura. Na Figura 4.13 apresentam-se os espectros de emissão dos complexos de Eu **8** e Tb **9**, obtidos a 300 K e com excitação a 358 (Eu) e 360 nm (Tb). Ao variar o comprimento de onda de excitação para 395 nm, não são observadas alterações no espectro de emissão do composto de Eu **8**; este facto sugere a existência de um ambiente local único para o  $\text{Eu}^{3+}$ . Os espectros de emissão mostram apenas linhas estreitas atribuídas às transições intra- $4f^6$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ),  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$ , e intra- $4f^8$  ( $\text{Tb}^{3+}$ ),  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{6-0}$ .



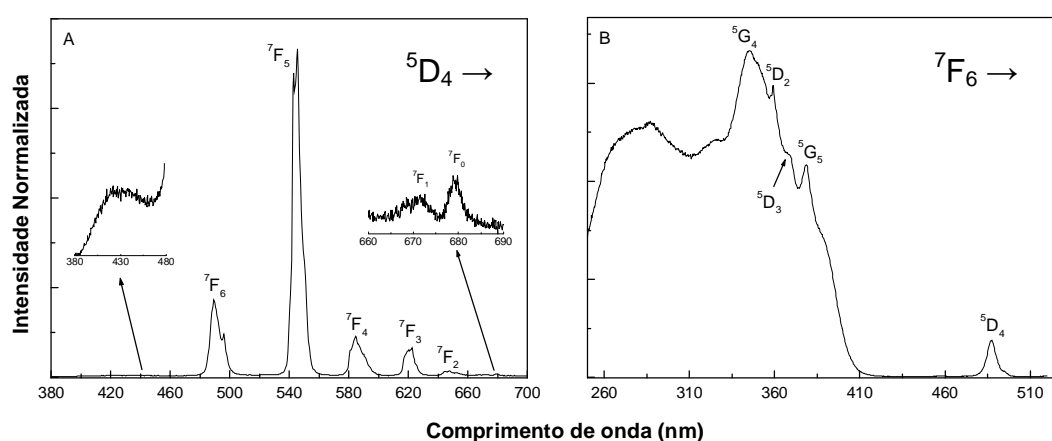
**Figura 4.13** Espectros de emissão dos complexos: **8** (A) e **9** (B), medidos a 300 K e com excitação, respectivamente, a 358 e 360 nm.

Os espectros de excitação, apresentados na Figura 4.14, foram obtidos a 300 K e monitorizados a 618 (Eu) e 544 nm (Tb). A transferência de energia ligando  $\rightarrow$  metal é ilustrada pelos espectros de emissão e de excitação pelo facto de não se detectar qualquer banda larga nos espectros de emissão mas de ser observada nos espectros de excitação, para além dos níveis excitados  $^5\text{L}_6$  e  $^5\text{D}_{3-1}$  do  $\text{Eu}^{3+}$  e  $^5\text{D}_4$  do  $\text{Tb}^{3+}$ . Esta banda larga, associada aos níveis excitados do ligando, apresenta o máximo a cerca de 360 nm nos dois compostos, no entanto, é muito intensa numa gama de comprimentos de onda superior no composto de Eu (desde 275 a 370 nm), relativamente ao composto de Tb.



**Figura 4.14** Espectros de excitação dos complexos: **8** (A) e **9** (B), medidos a 300 K e monitorizados, respectivamente, a 618 e 544 nm.

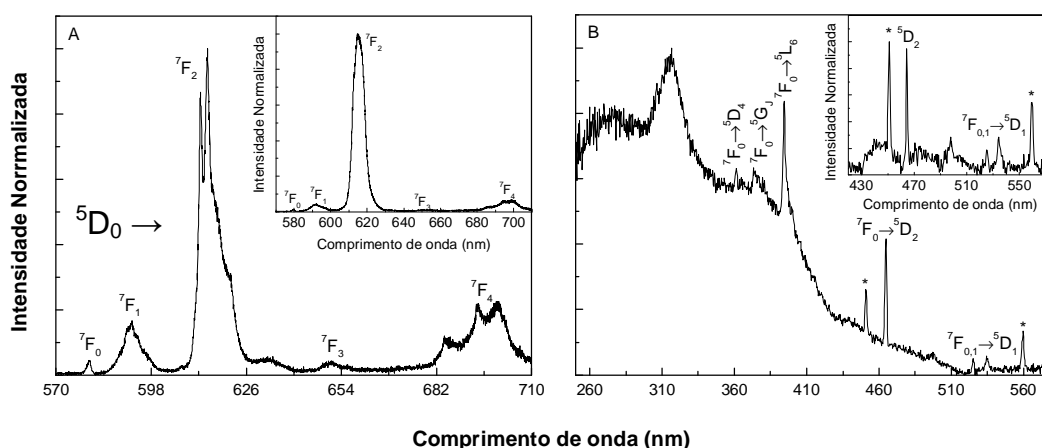
Na Figura 4.15 apresentam-se os espectros de emissão (A) e de excitação (B) do composto **10**, medidos a 300 K. A emissão foi investigada a dois valores de comprimento de onda: excitando sobre a banda larga observada no espectro de excitação (287 nm) e excitando directamente nos níveis intra- $4f^8$  do  $Tb^{3+}$  (345 nm). Este procedimento resulta em espectros sem diferenças significativas, o que sugere a existência de um ambiente local único para o  $Tb^{3+}$ . No espectro de emissão, observam-se as linhas estreitas associadas às transições intra- $4f^8$  ( $Tb^{3+}$ ),  $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6-0}$ , e uma banda larga de baixa intensidade, entre 380-480 nm, que pode ser atribuída aos níveis de energia do ligando.



**Figura 4.15** Espectro de emissão (A), com excitação a 345 nm, e espectro de excitação (B), monitorizado a 544 nm, do complexo **10**, obtidos a 300 K.

O espectro de excitação do composto **10**, obtido a 300 K e monitorizado a 544 nm, mostra os níveis excitados  $^5G_{4,5}$  e  $^5D_{2-4}$  do  $Tb^{3+}$  que se sobrepõem a uma banda larga na região espectral ultravioleta-azul (250-400 nm). Esta banda larga atribuída aos níveis excitados dos ligandos é formada, principalmente, por dois picos a cerca de 287 e 316 nm.

Das medidas de fotoluminescência efectuadas para os compostos **13** e **14** (a 12 e 300 K) e **16** (a 300 K), apenas o composto **13** apresentou emissão eficiente. Na Figura 4.16 A apresentam-se os espectros de emissão do composto **13**, medidos às temperaturas de 300 e 12 K com excitação a 316 nm, constituídos pelas transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$ , exibindo a emissão vermelha típica do  $Eu^{3+}$ . O estudo a baixa temperatura (A) mostra um perfil mais estruturado, em particular para as transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1,2,4}$ , e verifica-se que a intensidade da emissão aumenta cerca de 90 %, não se detectando, contudo, alterações significativas relativamente ao espectro obtido à temperatura ambiente (inserido em A). Também o facto de variar o valor de excitação, entre 275 e 465 nm, não produz alterações nas linhas do  $Eu^{3+}$ . O espectro de excitação do composto **13** (Figura 4.16 B), medido a 300 K e monitorizado a 614,6 nm, mostra as linhas atribuídas às transições  $^7F_{0,1} \rightarrow ^5D_{4,2,1}$ ,  $^5G_j$  e  $^5L_6$ , para além de duas linhas de Stokes vibracionais (assinaladas com \*) também observadas no espectro a 12 K (inserido em B). A sua frequência de vibração ocorre a cerca de  $650\text{ cm}^{-1}$  e podem ser atribuídas a elongações C–C e vibrações de deformação do ligando acetilacetato de acordo com os resultados de IV e Raman (Tabela 4.7).<sup>68</sup> As linhas intra- $4f^6$  sobrepõem-se à banda larga que tem lugar na mesma região daquela que se



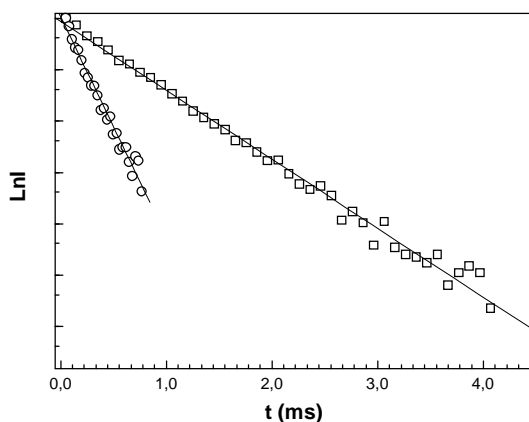
**Figura 4.16** Espectro de emissão (A), medido a 12 K (inserido a 300 K) com excitação a 316 nm, e espectro de excitação (B), medido a 300 K (inserido a 12 K) e monitorizado a 614,6 nm, do composto **13**.

\* Linhas de Stokes.

observou para o composto **10**. Esta banda apresenta aproximadamente o mesmo perfil, para além do aumento da intensidade relativa do ombro centrado a 316 nm, comparando com o composto **10**.

Pela observação dos espectros de emissão e de excitação dos compostos **10** e **13**, devido à baixa intensidade da banda larga detectada no espectro de emissão do complexo **10** e à sua não detecção no espectro de emissão do composto **13**, para além de ser detectada em ambos os espectros de excitação, é possível afirmar que os processos de transferência de energia ligando  $\rightarrow$  metal são eficientes para ambos os sistemas ou que a desactivação dos níveis dos ligandos é essencialmente não radiativa.

Na Figura 4.17 apresentam-se as curvas de decaimento para os compostos **10** e **13**, obtidas a 300 K, monitorizadas a 544 (**10**) e 614,6 (**13**) nm e com excitação a 345 (**10**) e 275 (**13**) nm. Estas curvas descrevem curvas exponenciais simples que ajustadas à Equação 1.1 revelam os tempos de vida  $0,745 \pm 0,012$  (**10**) e  $0,233 \pm 0,007$  (**13**) ms.



**Figura 4.17** Curva de decaimento dos compostos **10** ( $\square$ ) e **13** ( $\circ$ ), obtidas a 300 K, com excitação a 345 (**10**) e 275 nm (**13**) e monitorizadas a 544,0 (**10**) e 614,6 nm (**13**); as linhas a cheio representam o ajuste à Equação 1.1.

Os diversos dados espectroscópicos apontam para o facto de os compostos **12-14** apresentarem na sua composição as unidades de [60]fulereno derivatizado com o éter 15-coroa-5 (**11**), aniões acetilacetonato e nitrato, moléculas de água e catiões lantanídeo. Além disso, a fotoluminescência mostrou também a presença de  $\text{Eu}^{3+}$  no composto **13**. A síntese do composto **10**, através de um método análogo ao da síntese dos compostos **12-14**, deu origem a cristais adequados a difracção de raios-X de cristal único que mostrou serem

constituídos por um anião acetilacetato, dois aniões nitrato, três moléculas de água, uma molécula benzo-15-coroa-5 e o catião  $Tb^{3+}$ .

Deste modo, com base na esfera de coordenação determinada por difracção de raios-X de cristal único para o complexo **10**, constituída por dois átomos de oxigénio *b*-dicetonato (*Ob*), quatro átomos de oxigénio nitrato (*ON*) e três moléculas de água (*OW*), simulou-se através da Equação 1.7, para o composto **13**, um desvio de energia da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  dentro da gama -109,2 a -115,2  $cm^{-1}$ . Este valor encontra-se muito próximo do valor experimental (obtido no espectro a 300 K, fitando a uma curva gaussiana) que varia entre -116,5 e -117,3  $cm^{-1}$ . Estes dados sugerem que a esfera de coordenação no composto **13** é idêntica àquela que foi determinada para o composto **10**. Este resultado está de acordo com o número de moléculas de água determinado através da Equação 1.6 de  $2,9 \pm 0,1$  coordenadas a cada  $Eu^{3+}$ , reforçando a sugestão anterior de a esfera de coordenação conter três moléculas de água.

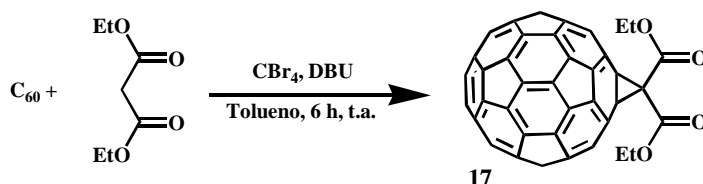
Os resultados de fotoluminescência juntamente com a informação obtida a partir das diversas técnicas utilizadas na caracterização dos compostos **12-14** são concordantes com a composição  $[Ln(acac)(NO_3)_2(H_2O)_3] \cdot C_{77}H_{25}NO_5$  sugerida e a esfera de coordenação composta por dois átomos de oxigénio do anião acetilacetato, quatro átomos de oxigénio nitrato e três moléculas de água.

## 4.4 Compostos de lantanídeos com [60]fulereno derivatizado com malonato de dietilo

### 4.4.1 Métodos de síntese

O [60]fulereno derivatizado com malonato de dietilo na presença de  $CBr_4$  e DBU, processo conhecido por reacção de Bingel, deu origem ao composto **17** (Esquema 4.6). De seguida, tentou-se, sem sucesso, a complexação deste composto **17** ao catião  $Eu^{3+}$ , através da adição de acetilacetato de  $Eu(III)$  e/ou nitrato de  $Eu(III)$  numa mistura acetona/clorofórmio a uma solução do composto **17** em clorofórmio.





Esquema 4.6

#### 4.4.2 Caracterização espectroscópica

O composto **17** foi caracterizado por espectroscopia de absorção no IV, tendo sido identificadas as bandas atribuídas às elongações C–H ( $2962\text{ cm}^{-1}$ , f) e C=O ( $1741\text{ cm}^{-1}$ , mF) e ao [60]fulereno ( $526\text{ cm}^{-1}$ , mF). No espectro de difusão de Raman, para além das vibrações características do [60]fulereno, observam-se, ainda, bandas muito fracas, a  $2972$  e  $2930\text{ cm}^{-1}$ , correspondentes às elongações C–H.

As atribuições dos sinais observados no RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  estão de acordo com os dados da literatura para compostos análogos.<sup>55,85,86</sup> O espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , do composto **17**, em clorofórmio, mostrou os sinais relativos aos quatro prótons  $2 \times \text{CH}_2$ , na forma de um quarteto a  $4,58\text{ ppm}$ , e aos seis prótons  $2 \times \text{CH}_3$ , na forma de um triplete a  $1,50\text{ ppm}$ . No espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ , observam-se, para além dos sinais correspondentes aos átomos de carbono  $\text{CH}_3$  ( $14,2\text{ ppm}$ ) e  $\text{CH}_2$  ( $63,4\text{ ppm}$ ), os sinais devidos aos átomos de carbono C=O ( $163,6\text{ ppm}$ ),  $\text{C}_{60}$  ( $145,3\text{--}139,0\text{ ppm}$ ) e um  $\text{C}_{\text{sp}^3}$  do  $\text{C}_{60}$  ( $71,6\text{ ppm}$ ).

Na espectrometria de massa efectuada pela técnica de MALDI-TOF para o composto **17** detectou-se o ião molecular  $[\text{M}]^+ = 878$  e o ião  $[\text{C}_{60}]^+ = 720\text{ m/z}$ , correspondendo à composição química esperada para este composto ( $\text{C}_{67}\text{H}_{10}\text{O}_4$ ).

O sólido amarelo isolado, na tentativa de síntese em que se utilizaram o acetilacetonato de Eu(III) e o nitrato de Eu(III), foi identificado através da espectroscopia vibracional, como uma mistura dos reagentes de partida acetilacetonato de Eu(III) e nitrato de Eu(III), não tendo sido detectada a presença da unidade de [60]fulereno.

A partir das águas-mãe da tentativa de síntese em que foi utilizado apenas o nitrato de Eu(III) resultaram cristais castanhos, em forma de agulhas, que foram identificados por espectroscopia vibracional como sendo o próprio composto **17**.

## 4.5 Conclusões

A síntese dos compostos contendo  $C_{60}$  e lantanídeos, descritos neste capítulo, apresentou várias dificuldades a nível experimental, em particular no que se refere à solubilidade em solventes diferentes e imiscíveis dos derivados de  $C_{60}$  preparados e dos compostos de partida de lantanídeos. Por outro lado, os compostos obtidos de lantanídeos(III) contendo  $C_{60}$  são insolúveis num grande número de solventes testados, o que dificultou a sua caracterização e impossibilitou a obtenção de cristais, quer a partir das soluções da síntese quer por recristalização. A estratégia seguida foi a recolha de dados relativos aos compostos preparados, usando diversas técnicas de caracterização de sólidos (espectroscopia vibracional, RMN, fotoluminescência, espectrometria de massa, EDS) de modo a juntar alguma evidência que esclarecesse a estrutura dos compostos (dada a impossibilidade de obter a estrutura cristalina).

Sintetizaram-se novos complexos de lantanídeos(III) com o ácido 5-formil-salicílico,  $K_3[Ln(salCHO)_3] \cdot nH_2O$  ( $Ln = Sm$  **1**,  $Eu$  **2**,  $Tb$  **3**), cuja fórmula proposta se baseia na análise elementar. A análise elementar e a espectroscopia vibracional sugerem que cada centro metálico poderá estar rodeado por três ligandos,  $salCHO^{2-}$ , cada um coordenado através de um dos átomos de oxigénio do grupo carboxilo e do átomo de oxigénio do grupo hidroxilo desprotonados. Os compostos **2** e **3** emitem eficientemente à temperatura ambiente.

A derivatização do [60]fulereno com o ácido 5-formil-salicílico, através da reacção de cicloadição 1,3-dipolar, deu origem à fuleropirrolidina **4**. Os compostos de  $Eu$  **5** e  $Tb$  **6**, baseados na fuleropirrolidina **4**, resultaram da síntese *one-pot* partindo de  $C_{60}$ , *N*-metilglicina, ácido 5-formil-salicílico e acetilacetato de lantanídeo(III) (baseada no método de síntese de **4**). A espectroscopia de absorção no IV indica que o ambiente de coordenação do lantanídeo nos compostos **5-6** pode ser semelhante ao dos compostos **1-3**. Os espectros de Raman mostram que os compostos **5-6** contêm a unidade de [60]fulereno. A presença de  $Eu$  e  $Tb$ , respectivamente, nos compostos **5** e **6** foi comprovada por EDS. Além disso, o estudo de fotoluminescência efectuado para o composto **5**, à temperatura ambiente, mostrou a emissão característica do  $Eu^{3+}$ . Assim, pode concluir-se que foram isolados os primeiros compostos de lantanídeos contendo [60]fulereno derivatizado (**5-6**).

Soluções concentradas do éter 4'-formilbenzo-15-coroa-5 e dos nitratos do lantanídeo(III) em acetona originaram os compostos **7** (Sm), **8** (Eu) e **9** (Tb), de fórmula geral  $[\text{Ln}(\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_6)(\text{NO}_3)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  baseada na análise elementar. Investigaram-se as propriedades de fotoluminescência destes compostos que revelaram emissão eficiente para os cátions  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ , à temperatura ambiente.

O composto **10**,  $[\text{Tb}(\text{acac})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_5$ , obtido por reacção entre o éter benzo-15-coroa-5 e uma mistura de acetilacetato de Tb(III) e nitrato de Tb(III), revelou ser de extrema importância na interpretação dos resultados obtidos para os compostos **12-14**. A difracção de raios-X de cristal único do composto **10** mostrou um anião acetilacetato (bidentado), dois aniões nitrato (bidentado) e três moléculas de água coordenados ao catião  $\text{Tb}^{3+}$ , perfazendo o número de coordenação 9. Os complexos  $[\text{Tb}(\text{acac})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]$  encontram-se ligados a moléculas de benzo-15-coroa-5 através de ligações de hidrogénio fortes formadas pelas moléculas de água coordenadas ao  $\text{Tb}^{3+}$ . Investigaram-se as propriedades de fotoluminescência do composto **10** que apresentou emissão eficiente, à temperatura ambiente, com um tempo de vida de  $0,745 \pm 0,012$  ms.

O [60]fulereno foi derivatizado com o éter 4'-formilbenzo-15-coroa-5, através da bis-adição de Prato, dando origem à fuleropirrolidina **11**. Os compostos **12** (La), **13** (Eu) e **14** (Tb) foram obtidos por precipitação, a partir da adição de misturas de acetilacetato de Ln(III) em clorofórmio e nitrato de Ln(III) em acetona/clorofórmio a soluções do composto **11** em clorofórmio. A presença do lantanídeo(III) nos compostos **12-14** foi confirmada por EDS. O composto **13** (Eu) apresentou emissão eficiente, à temperatura ambiente, com um tempo de vida de  $0,233 \pm 0,007$  ms. Com base nas medidas de fotoluminescência determinou-se o número de moléculas de água  $2,9 \pm 0,1$  coordenadas a cada  $\text{Eu}^{3+}$ . O valor experimental ( $-116,9 \pm 0,4 \text{ cm}^{-1}$ ) para o desvio de energia da transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  no composto **13** é muito próximo do valor simulado ( $-112,2 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ ) considerando uma esfera de coordenação composta por dois átomos de oxigénio *b*-dicetonato, quatro átomos de oxigénio nitrato e três moléculas de água (idêntica à determinada para o composto **10**). Neste trabalho apresentam-se, pela primeira vez, compostos de lantanídeos(III) contendo o [60]fulereno derivatizado (**12-14**) para os quais se propõe a fórmula  $[\text{Ln}(\text{acac})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{C}_{77}\text{H}_{25}\text{NO}_5$  e o ambiente de coordenação do centro metálico foi deduzido a partir da caracterização dos compostos efectuada e por comparação com o composto **10**. A síntese *one-pot* partindo de  $\text{C}_{60}$ , *N*-metilglicina,

4'-formilbenzo-15-coroa-5 e nitrato de Ln(III) deu origem aos compostos **15** (Sm) e **16** (Eu). A análise por EDS provou a presença do lantanídeo(III) respectivo em cada amostra. A espectrometria de MALDI-TOF mostrou a possibilidade de formação da espécie  $\{C_{77}H_{25}NO_5 \cdot Ln(NO_3)_3 \cdot nH_2O\}$  (Ln = Sm **15** e n = 1,5, Eu **16** e n = 3).

Preparou-se, ainda, o composto **17**, derivatizando o [60]fulereno com malonato de dietilo, através da reacção de Bingel. Não foi, no entanto, possível obter, em diversas tentativas, qualquer composto contendo o composto **17** e lantanídeo.

## 4.6 Parte experimental

### 4.6.1 Síntese de complexos de lantanídeos com ácido 5-formil-salicílico, 1-3

Adicionaram-se soluções aquosas (2,5 ml) de  $LnCl_3 \cdot nH_2O$  (Ln = Sm, Eu, Tb; 0,25 mmol), a soluções aquosas (7 ml) de ácido 5-formil-salicílico (166 mg; 1 mmol) e KOH (112 mg; 2 mmol). Após agitação à t.a. durante 1 h, os precipitados beges obtidos foram filtrados, lavados com água destilada e secos em excicador com sílica gel.

As fórmulas propostas para os complexos **1-3** são baseadas nos valores de análise elementar que se apresentam na Tabela 4.8.

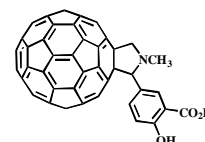
**Tabela 4.8** Dados de análise elementar<sup>a</sup> (%) dos complexos do ácido 5-formil-salicílico **1-3**

Composto	C	H
$K_3[Sm(salCHO)_3] \cdot 9H_2O$ <b>1</b>	31,2 (31,2)	3,0 (3,3)
$K_3[Eu(salCHO)_3] \cdot 10H_2O$ <b>2</b>	30,0 (30,6)	3,1 (3,4)
$K_3[Tb(salCHO)_3] \cdot 7H_2O$ <b>3</b>	32,1 (32,2)	3,1 (2,9)

<sup>a</sup> valores calculados entre parênteses

#### 4.6.2 Derivatização do [60]fulereno com ácido 5-formil-salicílico, 4

Uma mistura de [60]fulereno (100 mg; 0,139 mmol), ácido 5-formil-salicílico (11,7 mg; 0,071 mmol) e *N*-metilglicina (8,1 mg; 0,090 mmol) em tolueno (50 ml) refluxou sob atmosfera de azoto durante 5 h. A suspensão castanha resultante foi centrifugada e o sólido obtido foi lavado, sucessivamente com (20 ml) tolueno, clorofórmio, acetona, água destilada e acetona, e seco sob vácuo dando origem ao composto **4** (33,1 mg; 51 %).



#### 4.6.3 Síntese *one-pot* de compostos de lantanídeos contendo [60]fulereno derivatizado com ácido 5-formil-salicílico, 5-6

Uma mistura de [60]fulereno (120 mg; 0,168 mmol), ácido 5-formil-salicílico (14,0 mg; 0,084 mmol), *N*-metilglicina (9,6 mg; 0,108 mmol) e  $\text{Ln}(\text{acac})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}$ ,  $\text{Tb}$ ; 0,084 mmol) em tolueno (60 ml) refluxou sob atmosfera de azoto durante 6 h. Filtrou-se a suspensão castanha e obteve-se uma mistura heterogênea de sólidos que foi bem lavada com tolueno e secou numa estufa a 60 °C. Separou-se fisicamente o sólido castanho claro do pó fino preto ([60]fulereno) e do sólido aglomerado beje (fonte de  $\text{Ln}(\text{III})$ ) obtendo-se os compostos **5** (17,8 mg;  $\text{Eu}$ ) e **6** (21,2 mg;  $\text{Tb}$ ) que foram secos sob vácuo.

#### 4.6.4 Síntese de compostos de lantanídeos com 4'-formilbenzo-15-coroa-5, 7-9

Adicionaram-se, gota a gota e com agitação vigorosa, soluções de  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}$ ,  $\text{Eu}$ ,  $\text{Tb}$ ; 0,34 mmol) em acetona (1 ml) a soluções de 4'-formilbenzo-15-coroa-5 (100 mg; 0,34 mmol) em acetona (1 ml). No caso dos compostos de  $\text{Eu}$  e  $\text{Tb}$ , os precipitados formaram-se em 2-5 minutos, e no caso do composto de  $\text{Sm}$  em 30 minutos. Após agitação vigorosa à t.a. durante 1 h, filtraram-se os precipitados brancos que secaram ao ar durante 2 h.

As fórmulas propostas, com base na análise elementar, para os compostos **7-9** apresentam-se na Tabela 4.9.

**Tabela 4.9** Dados de análise elementar<sup>a</sup> (%) dos compostos de Ln(III) com 4'-formilbenzo-15-coroa-5 **7-9**

Composto	C	N	H
[Sm(C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]·H <sub>2</sub> O <b>7</b>	27,4 (27,7)	6,1 (6,5)	3,6 (3,4)
[Eu(C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]·3,5H <sub>2</sub> O <b>8</b>	25,4 (25,8)	6,9 (6,0)	3,1 (3,9)
[Tb(C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]·2H <sub>2</sub> O <b>9</b>	26,3 (26,6)	6,5 (6,2)	2,6 (3,6)

<sup>a</sup> valores calculados entre parênteses

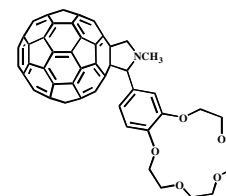
#### 4.6.5 Síntese de [Tb(acac)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]·C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>, **10**

A uma solução de benzo-15-coroa-5 (67 mg; 25 mmol) em acetona (1 ml) adicionou-se Tb(acac)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O (114 mg; 0,25 mmol) dissolvido numa mistura CHCl<sub>3</sub>/acetona (3 ml : 1 ml) seguido de Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O (109 mg; 0,25 mmol) dissolvido em acetona (1 ml). Após 2 h e 30 minutos sob agitação à t.a., centrifugou-se o sólido transitório e colocou-se o filtrado no frigorífico durante uma noite. Obtiveram-se cristais incolores do composto **10**, [Tb(acac)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]·C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub> (65 mg; 36 %).

Análise elementar (%): Exp.: C 31,6, N 3,8, H 4,5; Calc.: C 31,7, N 3,9, H 4,6.

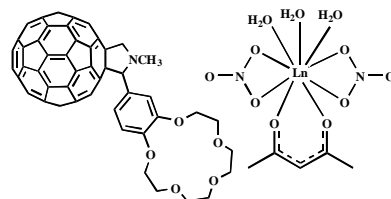
#### 4.6.6 Derivatização do [60]fulereno com 4'-formilbenzo-15-coroa-5, **11**

Uma mistura de [60]fulereno (120 mg; 0,17 mmol), 4'-formilbenzo-15-coroa-5 (33 mg; 0,11 mmol) e *N*-metilglicina (20,1 mg; 0,22 mmol) em tolueno (45 ml) refluxou sob atmosfera de azoto durante 5 h. A mistura castanha foi purificada por cromatografia em coluna (silica gel), usando um gradiente de tolueno até tolueno/acetato de etilo/metanol (2:2:1). Isolou-se o aducto **11**, um sólido castanho, que foi seco sob vácuo (19,5 mg; 17 %).



#### 4.6.7 Síntese de compostos de lantanídeos com [60]fulereno derivatizado com 4'-formilbenzo-15-coroa-5, 12-14

A soluções do composto **11** (44,9 mg; 0,043 mmol) em  $\text{CHCl}_3$  (5 ml) adicionaram-se suspensões de  $\text{Ln}(\text{acac})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (0,043 mmol) em  $\text{CHCl}_3$  (3 ml), seguidas de soluções de  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (0,043 mmol) em acetona/ $\text{CHCl}_3$  (1 ml : 1 ml). Agitaram-se as misturas à t.a. durante 1 h e centrifugaram-se os precipitados formados na altura da adição de  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Lavaram-se os sólidos castanhos com  $\text{CHCl}_3$  (2 x 1,5 ml) e acetona (2 x 1,5 ml) e secaram sob vácuo, dando origem aos compostos de La **12**, Eu **13** e Tb **14**.

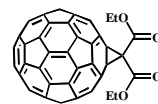


#### 4.6.8 Síntese *one-pot* de compostos de lantanídeos contendo [60]fulereno derivatizado com 4'-formilbenzo-15-coroa-5, 15-16

A uma mistura de [60]fulereno (108 mg; 0,15 mmol), 4'-formilbenzo-15-coroa-5 (30 mg; 0,10 mmol) e *N*-metilglicina (10,8 mg; 0,12 mmol) em tolueno (80 ml) adicionou-se uma solução de  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (0,10 mmol) em acetona (4 ml). Esta mistura refluxou sob atmosfera de azoto durante 6 h. Após arrefecimento, centrifugou-se a suspensão castanha e lavou-se sucessivamente com (10 ml) tolueno, clorofórmio, acetona, água destilada e acetona. Os sólidos castanhos obtidos secaram sob vácuo e deram origem aos compostos de Sm **15** (32,5 mg) e Eu **16** (21,0 mg).

#### 4.6.9 Derivatização do [60]fulereno com malonato de dietilo, 17

Juntaram-se o [60]fulereno (100 mg; 0,139 mmol), o  $\text{CBr}_4$  (46 mg; 0,139 mmol), o malonato de dietilo (21,2  $\mu\text{l}$ ; 0,139 mmol), o tolueno (60 ml) e por fim o DBU (32  $\mu\text{l}$ ; 0,415 mmol). A cor púrpura da mistura inicial transforma-se num castanho-avermelhado por adição do DBU. A mistura agitou à t.a. durante 6 h e foi submetida a uma cromatografia em coluna (sílica gel), usando um gradiente de tolueno até tolueno/acetato de etilo/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /MeOH (0:0:4:1). Isolou-se o composto **17**, a partir da fracção avermelhada, como um sólido castanho-escuro (24 mg; 20 %).



## 4.7 Referências

- <sup>1</sup> P. C. R. Soares-Santos, T. Trindade, A. C. Tomé, J. Rocha, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, F. A. Almeida Paz, J. Klinowski, H. I. S. Nogueira, *New J. Chem.*, **2004**, 28, 1352-1358.
- <sup>2</sup> H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature*, **1985**, 318, 162.
- <sup>3</sup> W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature*, **1990**, 347, 354.
- <sup>4</sup> P. C. Eklund, A. M. Rao, *Fullerene polymers and fullerene polymer composites*, Springer, **1999**.
- <sup>5</sup> A. L. Balch, M. M. Olmstead, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 2123.
- <sup>6</sup> P. Innocenzi, G. Brusatin, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3126.
- <sup>7</sup> M. Prato, *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, 1097.
- <sup>8</sup> *J. Mater. Chem.*, **2002**, 7.
- <sup>9</sup> T. Da Ros, M. Prato, *Chem. Commun.*, **1999**, 663.
- <sup>10</sup> L. J. Wilson, *The Electrochemical Society Interface*, **1999**, 8, 24.
- <sup>11</sup> N. Tsao, P. P. Kanakamma, T.-Y. Luh, C.-K. Chou, H.-Y. Lei, *Antimicro. Agents Chemother.*, **1999**, 43, 2273.
- <sup>12</sup> Y. L. Huang, C. K. Shen, T. Y. Luh, H. C. Yang, K. C. Huang, C. K. Chou, *Eur. J. Biochem.*, **1998**, 254, 38.
- <sup>13</sup> H. Tokuyama, S. Yamago, E. Nakamura, T. Shiraki, Y. Sugiura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 7918.
- <sup>14</sup> S. H. Friedman, D. L. DeCamp, R. P. Sijbesma, G. Srdanov, F. Wudl, G. L. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 6506.
- <sup>15</sup> R. Sijbesma, G. Srdanov, F. Wudl, J. A. Castoro, C. Wilkins, S. H. Friedman, D. L. DeCamp, G. L. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 6510.
- <sup>16</sup> D. M. Guldi, *Chem. Soc. Rev.*, **2002**, 31, 22.
- <sup>17</sup> H. Imahori, Y. Sakata, *Adv. Mater.*, **1997**, 9, 537.
- <sup>18</sup> N. Martín, L. Sánchez, B. Illescas, I. Pérez, *Chem. Rev.*, **1998**, 2527.
- <sup>19</sup> M. D. Meijer, G. P. M. Van Klink, G. Van Koten, *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 230, 141.
- <sup>20</sup> J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto, F. K. Tittle, R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 7779.



- <sup>21</sup> Y. Chai, T. Guo, C. Jin, R. E. Haufler, L. P. F. Chibante, J. Fure, L. Wang, J. M. Alford, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 7564.
- <sup>22</sup> F. T. Endelmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 981.
- <sup>23</sup> S. Nagase, K. Kobayashi, T. Akasaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1996**, 69, 2131.
- <sup>24</sup> D. Sun, Z. Liu, X. Guo, W. Xu, S. Liu, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 3927.
- <sup>25</sup> D. Sun, Z. Liu, X. Guo, W. Xu, S. Liu, *Chin. Sci. Bull.*, **1997**, 42, 1798.
- <sup>26</sup> D. Claves, A. Hamwi, *Solid State Commun.*, **2000**, 113, 357.
- <sup>27</sup> Y. Lian, Z. Shi, X. Zhou, X. He, Z. Gu, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 39.
- <sup>28</sup> L. Feng, X. Zhang, Z. Yu, J. Wang, Z. Gu, *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 4021.
- <sup>29</sup> S. Nagao, Y. Negishi, A. Kato, Y. Nakamura, A. Nakajima, K. Kaya, *J. Phys. Chem. A*, **1999**, 103, 8910.
- <sup>30</sup> L. Garlaschelli, I. Messina, D. Pasini, P. P. Righetti, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 20, 3385.
- <sup>31</sup> M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 9789.
- <sup>32</sup> J. H. Burns, W. H. Baldwin, *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 289.
- <sup>33</sup> M. A. Nabar, S. D. Barve, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.*, **1984**, 14, 341.
- <sup>34</sup> M. Jian-Fang, J. Zhong-Sheng, N. Jia-Zuan, *J. Struct. Chem.*, **1991**, 10, 125.
- <sup>35</sup> M. Jian-Fang, J. Zhong-Sheng, N. Jia-Zuan, *J. Struct. Chem.*, **1993**, 9, 160.
- <sup>36</sup> J.-P. Costes, J. M. Clemente-Juan, F. Dahan, F. Nicodeme, M. Verest, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2002**, 41, 323.
- <sup>37</sup> S. Panadero, A. Gómez-Hens, D. Pérez-Bendito, *Anal. Chim. Acta*, **1996**, 329, 135.
- <sup>38</sup> N. Arnaud, J. Georges, *Analyst*, **1999**, 124, 1075.
- <sup>39</sup> F. Lianshe, M. Qingguo, Z. Hongjie, W. Shubin, Y. Kuiyue, N. Jiazuan, *J. Phys. Chem. Solids*, **2000**, 61, 1877.
- <sup>40</sup> N. Arnaud, J. Georges, *Analyst*, **2000**, 125, 1487.
- <sup>41</sup> Z. Guo, Y. Li, J. Xu, Z. Mao, Y. Wu, D. Zhu, *Synth. Commun.*, **1998**, 28, 1957.
- <sup>42</sup> J.-C. G. Bünzli, D. Wessner, *Coord. Chem. Rev.*, **1984**, 60, 191.
- <sup>43</sup> D. Wessner, J.-C. G. Bünzli, *Inorg. Synth.*, **1985**, 23, 149.
- <sup>44</sup> Y. Liu, B.-H. Han, Y.-T. Chen, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 200-202, 53.
- <sup>45</sup> J.-C. G. Bünzli, B. Klein, D. Wessner, *Inorg. Chim. Acta*, **1982**, 59, 269.
- <sup>46</sup> J.-C. G. Bünzli, B. Klein, G. Chapuis, K. J. Schenk, *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 808.
- <sup>47</sup> T. J. Lee, H.-R. Sheu, T. I. Chiu, C. T. Chang, *Acta Crystallogr.*, **1983**, C39, 1357.

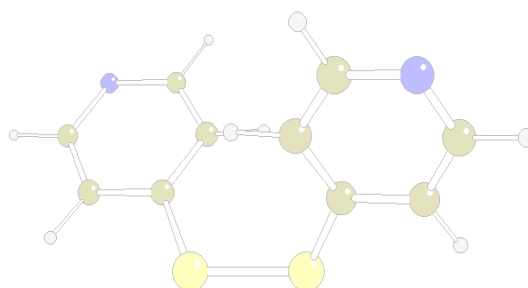
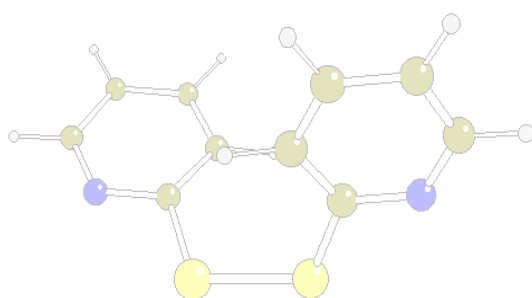
- <sup>48</sup> R. Rogers, L. Kurihara, *Inorg. Chim. Acta*, **1987**, 130, 131.
- <sup>49</sup> J.-C. G. Bünzli, B. Klein, D. Wessner, K. J. Schenk, G. Chapuis, G. Bombieri, G. Paoli, *Inorg. Chim. Acta*, **1981**, 54, L43.
- <sup>50</sup> M. Ciampolini, N. Nardi, R. Cini, S. Mangani, P. Orioli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1979.
- <sup>51</sup> J.-C. G. Bünzli, G.-O. Pradervand, *J. Chem. Phys.*, **1986**, 85, 2489.
- <sup>52</sup> R. B. King, P. Heckley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 3118.
- <sup>53</sup> T. Yamamura, W. Sugiyama, H. Hotokezaka, M. Harada, H. Tomiyasu, Y. Nakamura, *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, 320, 75.
- <sup>54</sup> C. Bingel, *Chem. Ber.*, **1993**, 126, 1957.
- <sup>55</sup> X. Camps, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1997**, 1595.
- <sup>56</sup> G. Wilkinson, R. D. Gillard., J. A. McClaverty, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon, **1987**, Vol. 3.
- <sup>57</sup> T. Philips, D. E. Sands, W. F. Wagner, *Inorg. Chem.*, **1968**, 7, 2295.
- <sup>58</sup> S. Cheng, F. Yuguo, L. Guofa, W. Yutian, L. Pinzhe, *Chem. J. Chin. Uni.*, **1983**, 4, 769.
- <sup>59</sup> L. A. Aslanov, M. O. Dekaprilevich, M. A. Porai-Koshits, V. I. Ivanov, *J. Struct. Chem.*, **1967**, 8, 1106.
- <sup>60</sup> L. A. Aslanov, M. A. Porai-Koshits, M. O. Dekaprilevich, *J. Struct. Chem.*, **1971**, 12, 470.
- <sup>61</sup> L. Van Meervelt, A. Froyen, W. D'Olieslager, C. Walrand-Gorller I. Drisque, G. S. D. King, S. Maes, A. T. H. Lenstra, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **1996**, 105, 377.
- <sup>62</sup> A. L. Il'inskii, L. A. Aslanov, V. I. Ivanov, A. D. Khalilov, O. M. Petrukin, *J. Struct. Chem.*, **1969**, 10, 263.
- <sup>63</sup> A. Zalkin, D. H. Templeton, D. G. Karraker, *Inorg. Chem.*, **1969**, 8, 2680.
- <sup>64</sup> A. F. Kirby, R. A. Palmer, *Inorg. Chem.*, **1981**, 20, 1030.
- <sup>65</sup> G. Y. S. Chan, M. G. B. Drew, M. J. Hudson, P. B. Iveson, J.-O. Liljenzin, M. Skalberg, L. Spjuth, C. Madic, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 649.
- <sup>66</sup> P. Thuéry, M. Nierlich, M.-C., Charbonnel, C. Den Auwer, J.-P. Dognon, *Polyhedron*, **1999**, 18, 3599.
- <sup>67</sup> C. D. Auwer, M.-C., Charbonnel, M. G. B. Drew, M. Grigoriev, M. J. Hudson, P. B. Iveson, C. Madic, M. Nierlich, M. T. Presson, R. Revel, M. L. Russel, P. Thuery, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 1487.

- <sup>68</sup> T. I. Razvina, V. S. Khomenko, V. V. Kuznetsova, R. A. Puko, *J. Appl. Spectrosc.*, **1973**, 18/19, 1461.
- <sup>69</sup> G. D. R. Napier, J. D. Neilson, T. M. Shepherd, *Chem. Phys. Lett.*, **1975**, 31, 328.
- <sup>70</sup> L. R. Matthews, E. T. Knobbe, *Chem. Mater.*, **1993**, 5, 1697.
- <sup>71</sup> M. T. Berry, P. S. May, H. Xu, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 9216.
- <sup>72</sup> C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, A. Drozdov, S. Troyanov, I. Timokhin, V. Vertlib, *Inorg. Chem. Comm.*, **2003**, 6, 48.
- <sup>73</sup> G. F. de Sá, O. L. Malta, C. De Mello Donegá, A. M. Simas, R. L. Longo, P. A. Santa-Cruz, E. F. da Silva Jr, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 196, 165.
- <sup>74</sup> R. M Williams, J. M. Zwier, J. W. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 4093.
- <sup>75</sup> M. D. L. de la Torre, A. G. P. Rodrigues, A. C. Tomé, A. M. S. Silva, J. Cavaleiro, *Tetrahedron*, **2004**, 60, 3581.
- <sup>76</sup> R. G. Lawrence, T. A. Hamor, C. J. Jones, K. Paxton, N. M. Rowley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 2121.
- <sup>77</sup> R. Y. Wang, D. T. Song, S. M. Wang, *Chem. Commun.*, **2002**, 368.
- <sup>78</sup> Y. Fukuda, A. Nakao, K. Hayashi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 527.
- <sup>79</sup> P. C. Junk, M. K. Smith, *Polyhedron*, **2003**, 22, 331.
- <sup>80</sup> B. D. Alleyne, A. R. Williams, L. A. Hall, A. J. P. White, D. J. Williams, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 1045.
- <sup>81</sup> J. L. Atwood, L. J. Barbour, S. Dalgarno, C. L. Raston, H. R. Webb, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 4351.
- <sup>82</sup> D. Min, S. W. Lee, *Inorg. Chem. Commun.*, **2002**, 5, 978.
- <sup>83</sup> B. Barja, R. Baggio, M. T. Garland, P. F. Aramendia, O. Pena, M. Perec, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, 346, 187.
- <sup>84</sup> J. Yu, Z. Xu, G. Xu, *Spectrochim. Acta, Part A*, **1996**, 52, 1499.
- <sup>85</sup> X. Camps, H. Schonberger, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.*, **1997**, 3/4, 561.
- <sup>86</sup> M. D. De la Torre, A. C. Tomé, A. M. S. Silva, J. A. S. Cavaleiro, *Tetrahedron Lett.*, **2002**, 43, 4617.

# Capítulo 5

---

## Nanoestruturas compósitas contendo Ag e $\text{Eu}_2\text{O}_3$



## Capítulo 5 - Nanoestruturas compósitas contendo Ag e Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

5.1 Introdução .....	171
5.2 Complexos de prata(I) com 2,2'-ditiopiridina e 4,4'-ditiopiridina.....	173
5.3 Preparação de filmes híbridos nanoestruturados Ag/2,2'-ditiopiridina .....	174
5.4 Estudos dos modos de adsorção de 2,2'-ditiopiridina e 4,4'-ditiopiridina a nanopartículas de Ag .....	176
5.4.1 2,2'-Ditiopiridina .....	177
5.4.2 4,4'-Ditiopiridina .....	182
5.5 Nanopartículas compósitas de Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> acopladas a nanopartículas de Ag.....	185
5.6 Conclusões .....	188
5.7 Parte experimental .....	189
5.7.1 Síntese de [Ag(2dtpy)]NO <sub>3</sub> e [Ag(4dtpy)]NO <sub>3</sub> , <b>1</b> e <b>2</b> .....	189
5.7.2 Preparação de filmes nanoestruturados de [Ag(2dtpy)]NO <sub>3</sub> .....	189
5.7.3 Preparação de amostras para SERS .....	190
5.7.4 Preparação de nanopartículas compósitas de Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> e (Ag/2dtpy)/Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> .....	190
5.8 Referências .....	192

Neste último capítulo, na linha de obtenção de novos sistemas fotoluminescentes, investigou-se uma possível intensificação da luminescência do  $\text{Eu}^{3+}$  em nanopartículas compósitas de  $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  acopladas a nanopartículas de Ag. Para isso, prepararam-se filmes nanoestruturados de  $\text{Ag}^1$  que foram depositados em nanopartículas compósitas de  $\text{SiO}_2$  revestidas com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Os modos de adsorção dos ligandos utilizados, 2,2'-ditiopiridina e 4,4'-ditiopiridina, a nanopartículas de Ag foram estudados.<sup>2</sup>

## 5.1 Introdução

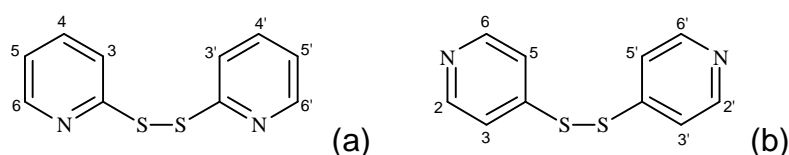
A intensificação da luminescência do  $\text{Eu}^{3+}$  pode ser conseguida através da coordenação de ligandos orgânicos adequados, ou seja, ligandos em que a energia do seu estado tripleto se situa acima do estado emissor do  $\text{Eu}^{3+}$  ( $^5\text{D}_0$ ), por forma a permitir uma transferência de energia ligando  $\rightarrow$  európio eficiente. Este fenómeno é designado por efeito antena e foi considerado nos capítulos anteriores. Outro modo de intensificar a luminescência do  $\text{Eu}^{3+}$  é por efeito da presença de prata metálica.

De facto, na literatura encontra-se descrita a intensificação da luminescência do  $\text{Eu}^{3+}$  induzida pela presença de prata metálica em materiais de sílica dopada com  $\text{Eu}^{3+}$ . Esta intensificação da luminescência do  $\text{Eu}^{3+}$  é atribuída ao aumento do campo local em torno dos iões  $\text{Eu}^{3+}$ , devido à ressonância de plasmão de partículas de prata.<sup>3-6</sup> Selvan e colaboradores<sup>4</sup> desenvolveram um método simples que tornou possível a intensificação da luminescência do  $\text{Eu}^{3+}$  em sílica gel dopada com  $\text{Eu}^{3+}$  contendo ilhas de prata adsorvidas à superfície em cerca de 8 vezes, relativamente a sílica gel dopada com  $\text{Eu}^{3+}$  sem prata. O procedimento descrito envolveu a preparação de sílica gel dopada com  $\text{Eu}^{3+}$  através do método sol-gel com adição de nitrato de európio(III), seguida de imersão num sol de prata durante 48 h, permitindo a adsorção de partículas de Ag na superfície porosa da sílica. Os mesmos autores estudaram o efeito de partículas de Ag em monolitos de sílica,<sup>5,6</sup> tendo observado, também neste caso, intensificação da luminescência do  $\text{Eu}^{3+}$  devido à presença de partículas de Ag.

Neste contexto, investigou-se a preparação de novas nanoestruturas contendo prata, que pudessem ser utilizadas no revestimento de materiais contendo  $\text{Eu(III)}$ , a fim de investigar o efeito dessas novas nanoestruturas de prata na luminescência do catião  $\text{Eu}^{3+}$ .

Seleccionaram-se os isómeros 2,2'-ditiopiridina (2dtpy) e 4,4'-ditiopiridina (4dtpy), Figura 5.1, com dos átomos dadores N e S em diferentes posições e conhecidos por se ligarem fortemente a superfícies metálicas de prata, e portanto poderem ser usados na preparação de nanoestruturas híbridas Ag/ligando orgânico.

No decorrer deste trabalho, verificou-se que os ligandos 2dtpy e 4dtpy apresentaram um comportamento muito diferente na formação das nanoestruturas híbridas. Pelo que se resolveu dedicar grande parte da investigação ao estudo dos modos de adsorção dos ligandos a nanopartículas de Ag.



**Figura 5.1** 2,2'-Ditiopiridina (a) e 4,4'-ditiopiridina (b) e o sistema de numeração adoptado.

Encontram-se na literatura alguns exemplos sobre os modos de coordenação dos ligandos 2dtpy e 4dtpy.<sup>7,8</sup> Por exemplo, o ligando 2dtpy coordena através dos dois átomos de N ao cobalto, [Co(2dtpy)Cl<sub>2</sub>],<sup>7</sup> de um átomo de N ao mercúrio, [Hg(2dtpy)Cl<sub>2</sub>],<sup>8</sup> e pode ainda ligar-se de modos distintos no mesmo composto, como é o caso do complexo [Cu(2dtpy)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>,<sup>7</sup> onde um dos ligandos 2dtpy coordena através dos dois átomos de N e outro coordena através de um átomo de N e um de S.

A técnica de SERS (intensificação da difusão de Raman por efeito de superfície) aplicada aos ligandos seleccionados revelou ser uma técnica valiosa, em conjunto com cálculos *ab initio*, dada a sua sensibilidade elevada e selectividade permitindo recolher informação sobre a orientação das moléculas 2dtpy e 4dtpy adsorvidas em colóides de Ag. O efeito de SERS foi descrito, pela primeira vez em 1974, por Fleischmann e colaboradores<sup>9</sup> quando detectaram um espectro de Raman da piridina, adsorvida sobre um eléctrodo de prata rugoso, com uma intensidade muito superior àquela que era esperada. Posteriormente, Creighton e colaboradores<sup>10</sup> publicaram estudos de SERS utilizando colóides de Ag. A adsorção de certas moléculas sobre superfícies metálicas de Cu, Ag ou Au, adequadamente rugosas ou finamente divididas, produz um aumento da intensidade das bandas de Raman num factor de 10<sup>6</sup>, originando sinais de Raman facilmente detectáveis especificamente da primeira monocamada de moléculas adsorvidas.<sup>11,12</sup> O

recurso a esta técnica permite deduzir a orientação adoptada pelas moléculas adsorvidas em superfícies metálicas a partir da intensificação selectiva observada nas bandas do espectro de SERS, com base em “regras de selecção de superfície”. Designa-se por “regras de selecção de superfície” a alteração das intensidades das bandas no espectro de Raman para diferentes modos vibracionais de uma molécula de modos distintos quando esta adsorve numa superfície metálica. A intensidade das bandas de alguns modos pode mesmo ser quase totalmente suprimida. De acordo com as regras de selecção de superfície para SERS,<sup>13-16</sup> tendo em vista o estudo da orientação das moléculas adsorvidas em superfícies metálicas, as bandas relativas aos modos normais das moléculas adsorvidas, envolvendo alterações de polarizabilidade molecular com uma componente normal relativamente à superfície, são sujeitas a grandes intensificações.

## 5.2 Complexos de prata(I) com 2,2'-ditiopiridina e 4,4'-ditiopiridina

Inicialmente, investigou-se a coordenação das moléculas 2dtpy e 4dtpy a catiões Ag<sup>+</sup>, tendo sido obtidos os complexos [Ag(2dtpy)]NO<sub>3</sub> **1** e [Ag(4dtpy)]NO<sub>3</sub> **2**, a partir de soluções aquosas de AgNO<sub>3</sub> e de soluções de metanol contendo 2dtpy ou 4dtpy. Os complexos **1** e **2** foram caracterizados por espectroscopia vibracional, RMN de <sup>1</sup>H e análise elementar.

Os dados de espectroscopia vibracional serão apresentados detalhadamente na secção 5.4 (Tabela 5.1 e Tabela 5.2), a fim de investigar os modos de adsorção das moléculas 2dtpy e 4dtpy à superfície de nanopartículas de Ag por estudos de SERS. Entretanto, refira-se a banda muito forte a 1382 cm<sup>-1</sup>, atribuída à elongação ν(NO) do anião nitrato,<sup>17</sup> observada nos espectros de absorção no IV dos complexos **1** e **2**, e a banda média a 221 cm<sup>-1</sup>, atribuída à elongação ν(Ag-S),<sup>21-23</sup> observada no espectro de difusão de Raman do complexo **1**.

O espectro de RMN de <sup>1</sup>H do complexo **1** em DMSO-d<sub>6</sub> mostra quatro multipletos a 8,49, 7,82, 7,63 e 7,30 ppm, que correspondem, cada um, a dois átomos de H equivalentes, um de cada anel; ou seja, correspondem, respectivamente, aos prótons das posições 6 e 6', 4 e 4', 3 e 3' e 5 e 5'. No caso do complexo **2**, o espectro de RMN de <sup>1</sup>H em DMSO-d<sub>6</sub> revela dois duplete-duplete a 8,52 e 7,58 ppm, que correspondem,

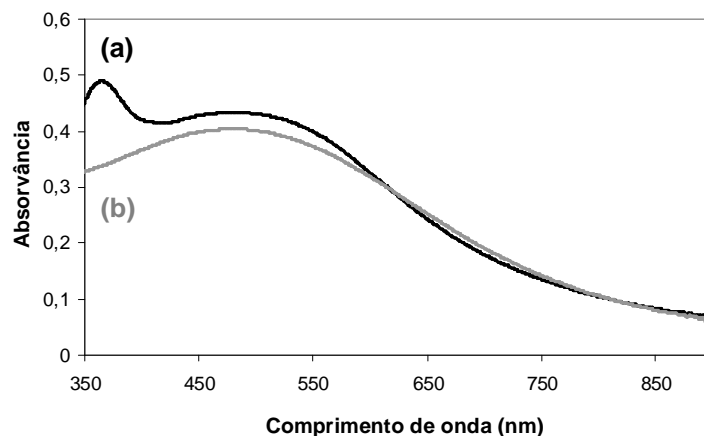


respectivamente, a quatro átomos de H das posições 2 e 2' e 6 e 6' e a quatro átomos das posições 3 e 3' e 5 e 5'. Os sinais apresentados pelos complexos **1** e **2** não sofrem desvios relativamente aos sinais produzidos pelos ligandos livres.

### 5.3 Preparação de filmes híbridos nanoestruturados Ag/2,2'-ditiopiridina

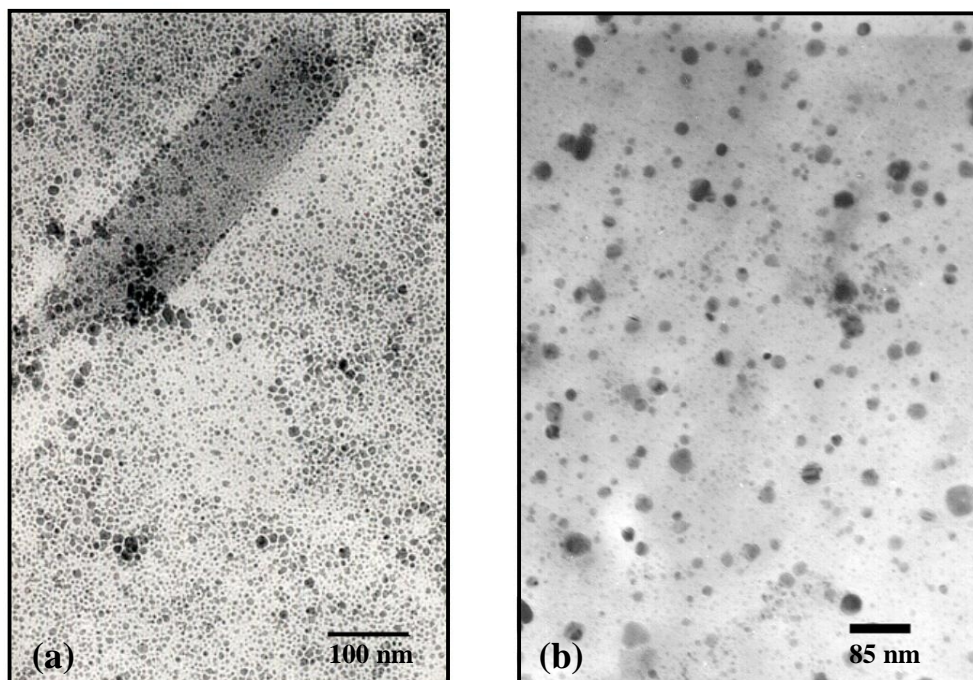
A redução do complexo **1** utilizando NaBH<sub>4</sub> numa mistura bifásica de água/tolueno deu origem a filmes finos de prata (filme Ag/2dtpy) na interface. Pelo contrário, a redução do complexo **2** com NaBH<sub>4</sub> não originou filmes finos de prata, obtendo-se antes partículas de Ag aglomeradas. O filme Ag/2dtpy foi caracterizado em mais detalhe, dado que em princípio poderá funcionar como material de revestimento de nanopartículas compósitas de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>.

O filme Ag/2dtpy dissolve em DMSO produzindo uma solução límpida (colóide Ag/2dtpy) cujo espectro electrónico é apresentado na Figura 5.2 a. A banda larga, com um máximo a 480 nm, é característica da ressonância de plasmão de nanopartículas de Ag, resultantes neste caso da redução do complexo de Ag(I).<sup>18</sup> As soluções do ligando livre, 2dtpy, e do correspondente complexo de Ag **1** absorvem na região do UV, com um máximo a 281 nm, contudo no caso do colóide Ag/2dtpy observa-se claramente uma nova banda a 360 nm. Esta nova banda é devida, possivelmente, à absorção de uma estrutura híbrida inorgânico/orgânico contendo nanopartículas de Ag interagindo entre si, como resultado da passivação de superfície dessas partículas com moléculas de 2dtpy, dando origem a um novo tipo de nanoestruturas de Ag. Esta banda a 360 nm sugere tratar-se de nanopartículas de Ag pouco distanciadas entre si devido à presença do ligando, podendo ocorrer interações ligando-ligando, tal como descrito por Novak e Feldheim<sup>19</sup> para o sistema em ponte fenilacetileno-nanopartículas de Ag. A referida banda não é observada no espectro de UV/Vis do colóide Ag/2dtpy após ter sido submetido a ultra-sons (Figura 5.2 b), mesmo depois de ter repousado durante várias horas. Estes factos sugerem que a estrutura híbrida de Ag/2dtpy é destruída irreversivelmente sob acção de ultra-sons. Neste processo, os *clusters* de Ag inicialmente presentes na estrutura híbrida, deixam de estar passivados à superfície, aglomerando e originando nanopartículas de maiores dimensões.



**Figura 5.2** Espectro electrónico de uma solução de DMSO contendo o filme Ag/2dtpy: preparada na altura (a) e após ter sido submetida a ultra-sons durante 10 minutos (b).

A presença de prata metálica no filme Ag/2dtpy foi confirmada por TEM (microscopia electrónica de transmissão) (Figura 5.3) e por difracção de electrões. O padrão de difracção de electrões obtido é característico da prata e surge como anéis difusos devido à pequena dimensão dos nanocristais de Ag. As imagens de TEM mostram nanocristais de Ag dispersos uniformemente na matriz orgânica, em concordância com a formação de uma estrutura híbrida de nanopartículas de Ag e 2dtpy.



**Figura 5.3** Imagens de TEM: do filme Ag/2dtpy (a) e do filme Ag/2dtpy nanodisperso em DMSO (b).

Observaram-se por TEM (Figura 5.3 a) e confirmaram-se por AFM (modulação rápida de amplitude) (Figura 5.4) dois tipos de padrões morfológicos principais para o filme nanoestruturado: nanocristais de Ag esféricos (diâmetro médio tipicamente inferior a 15 nm) e aglomerados em forma de placa. Estes aglomerados em forma de placa parecem consistir em *clusters* de Ag de menores dimensões ligados entre si por moléculas de 2dtpy. Esta hipótese é reforçada pelo facto de não se observar qualquer padrão de aglomerados em forma de placa na imagem de TEM obtida para a amostra dissolvida em DMSO e sujeita a ultra-sons (Figura 5.3 b). A imagem de TEM desta última amostra revela nanopartículas de Ag de maiores dimensões de acordo com o espectro de UV/Vis (Figura 5.2 b).

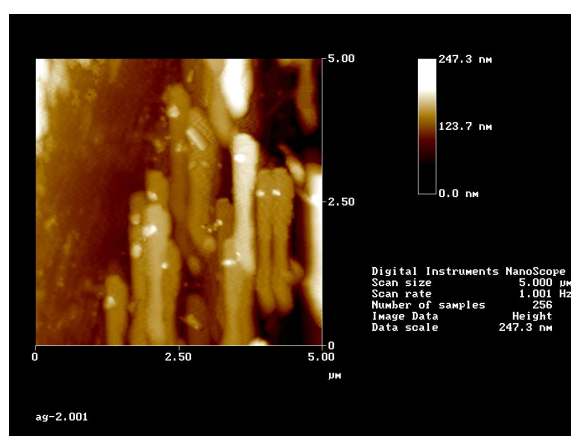


Figura 5.4 Imagem de AFM do filme Ag/2dtpy.

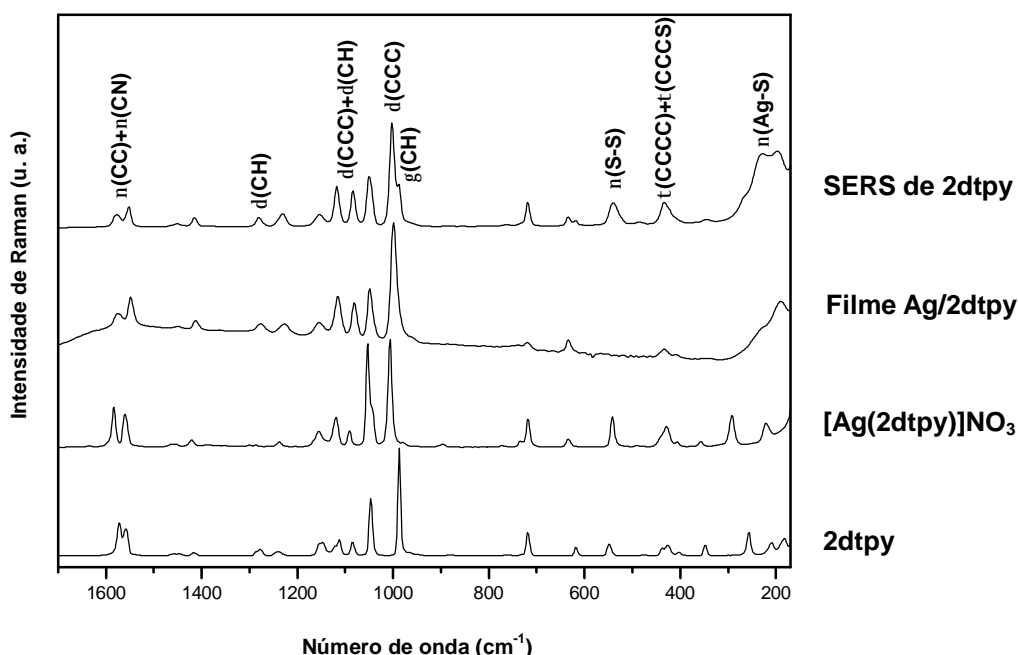
## 5.4 Estudos dos modos de adsorção de 2,2'-ditiopiridina e 4,4'-ditiopiridina a nanopartículas de Ag

Com o objectivo de compreender a diferença de comportamento dos complexos **1** e **2**, em que apenas o primeiro conduz à obtenção de um filme de Ag, realizaram-se estudos por espectroscopia vibracional para ambos os ligandos orgânicos (2dtpy e 4dtpy). A técnica de SERS é particularmente adequada à investigação dos modos de adsorção de ligandos orgânicos à superfície de prata metálica. Pelo que esta técnica foi utilizada, suportada por cálculos *ab initio*, para identificar os modos de adsorção adoptados por estas moléculas em superfícies de prata.

As atribuições das bandas observadas nos espectros vibracionais são baseadas em números de onda calculados *ab initio* e estão de acordo com atribuições descritas para sistemas similares.<sup>20</sup>

#### 5.4.1 2,2'-Ditiopiridina

Os espectros de difusão de Raman do filme Ag/2dtpy, do complexo [Ag(2dtpy)]NO<sub>3</sub> **1** e do ligando 2dtpy, juntamente com o espectro de SERS do ligando 2dtpy num colóide aquoso de Ag, são apresentados na Figura 5.5. As atribuições das bandas encontram-se na Tabela 5.1.

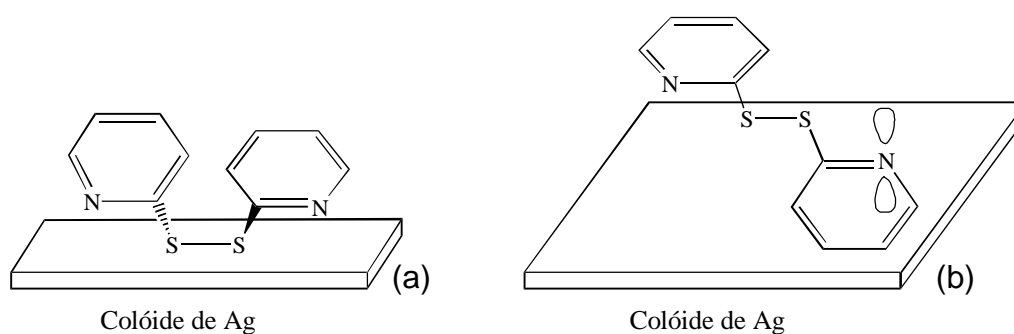


**Figura 5.5** Espectro de SERS do ligando 2dtpy num colóide aquoso de Ag e espectros de Raman dos sólidos: filme Ag/2dtpy, complexo [Ag(2dtpy)]NO<sub>3</sub> e ligando 2dtpy.

O ligando 2dtpy, quando adsorvido em colóides de Ag, apresenta um forte sinal de SERS. O espectro de SERS de 2dtpy mostra uma grande intensificação das bandas relativas aos modos vibracionais do anel no plano, região 1040-1160 cm<sup>-1</sup>, nomeadamente ao modo de deformação no plano δ(CH) e de deformação do anel δ(CCC), os quais podem sugerir a presença de um anel aromático perpendicular à superfície. A banda mais forte no espectro de SERS (1002 cm<sup>-1</sup>), atribuída à deformação do anel no plano δ(CCC), foi menos

intensificada relativamente a outras bandas, em comparação com o espectro de Raman de 2dtpy sólido (a 987 cm<sup>-1</sup>). Também é observado um aumento de intensidade da banda atribuída ao modo de deformação fora do plano  $\gamma(\text{CH})$ , que no espectro de SERS surge como um ombro de intensidade forte a 988 cm<sup>-1</sup>; enquanto que no espectro de Raman de 2dtpy sólido é observada como um ombro de intensidade fraca a 965 cm<sup>-1</sup>. No espectro de SERS, a banda atribuída à elongação S–S,  $\nu(\text{S–S})$ , torna-se mais larga e desvia-se para 540 cm<sup>-1</sup> (observada a 548 cm<sup>-1</sup> no espectro de Raman de 2dtpy sólido), indicando que os átomos de S deverão estar envolvidos na adsorção do ligando 2dtpy à superfície da prata. É possível que a ligação S–S se encontre numa posição paralela à superfície da prata considerando a intensificação aparente da banda  $\nu(\text{S–S})$  no espectro de SERS, embora a intensificação relativa seja menor comparativamente a outras bandas de SERS, por exemplo, a banda  $\gamma(\text{CH})$  a 988 cm<sup>-1</sup>.

A intensificação das bandas dos modos vibracionais no plano assim como fora do plano observadas no espectro de SERS apontam para as duas possibilidades no que respeita à posição de adsorção do ligando 2dtpy à superfície da prata, representadas na Figura 5.6. As moléculas de 2dtpy podem adsorver em superfícies de prata, ora através dos dois átomos de S com os dois anéis de piridina em posição inclinada (a), ora através dos dois átomos de S e um átomo de N de um anel de piridina (b). Nesta última situação, o anel que contém o átomo de N, através do qual ocorre a adsorção, fica numa posição paralela com a superfície e o outro anel adota uma posição quase perpendicular à superfície. No



**Figura 5.6** Modos de adsorção possíveis das moléculas de 2dtpy numa superfície de prata: (a) ambos os anéis de piridina em posição inclinada; (b) um anel de piridina paralelo à superfície e outro perpendicular.

**Tabela 5.1** Dados espectroscópicos de Infravermelho, Raman e SERS para 2dtpy, [Ag(2dtpy)]NO<sub>3</sub> e filme Ag/2dtpy (cm<sup>-1</sup>).

2dtpy		[Ag(2dtpy)]NO <sub>3</sub> 1		Filme Ag/2dtpy	SERS 2dtpy	Atribuição <sup>a</sup>
Infravermelho	Raman	Infravermelho	Raman	Raman		
	3141		3162			v(CH)
	3114		3126			v(CH)
3068 mf	3069		3081	3100	3107	v(CH)
3043 f	3045	3043 f	3068	3044	3053	v(CH)
2985 mf	2985		2991			v(CH)
	2973					v(CH)
		1764 mf				
		1635 f				
1570 mF	1572	1571 F	1584	1575	1578	v(CC)
1556 mF	1558	1559 m	1560	1548	1552	v(CC)+v(CN)
1456 m	1457	1458 m	1462			δ(CH)+v(CC)+v(CN)
1444 mF	1447	1444 F	1454	1446	1451	δ(CH)+v(CC)+v(CN)
1412 mF	1417	1417 mF	1421	1413	1415	δ(CH)
		1382 mF				v(NO)
		1354 mF				
	1290		1301			δ(CH)
1284 m	1278	1287 f	1287	1277	1281	δ(CH)
1273 m		1275 f				
1244 f	1240		1238	1227	1231	v(CC)+v(CN)
1144 m	1147	1147 f	1156	1155	1153	δ(CH)
1111 mF	1112	1114 m	1119	1115	1118	δ(CCC)+δ(CH)+v(CS)
1082 F	1085	1083 f	1091	1081	1084	δ(CCC)+δ(CH)+v(CS)
1041 F	1047	1043 f	1053	1049	1050	δ(CH)
985 F	987	987 f	1007		1002	δ(CCC)
	965		976	999	988	γ(CH)
885 f	885	887 mf	896		888	γ(CH)
		826 f				γ(CH)
752 mF	764	755 F	773		761	γ(CH)
715 F	719	717 f	718	719	719	δ(CCC)+v(CS)
			634	634	634	δ(CCC)
615 m	618	617 f			619	δ(CCC)
548 f	548		542		540	v(S-S)
	477	478 mf	491		485	τ(CCCC)+τ(CCCS)
465 m		466 mf				τ(CCCC)+τ(CCCS)
	438			433	434	δ(CCC)+v(CS)
426 f	426	428 mf	429			δ(CCC)+v(CS)
401 m	403	403 f	407			τ(CCCC)
345 F	348	347 f	358		346	δ(CCS)
	257		293			δ(CCS)
			221	225	228	v(Ag-S)
	209			190	197	γ(CS)

<sup>a</sup> v alongação, δ deformação no plano, γ deformação fora do plano e τ torção.

caso em que o modo de adsorção corresponde ao representado em (a), podem sofrer intensificação as bandas relativas aos modos de adsorção no plano e fora do plano. Ao passo que na situação representada em (b), podem ser intensificadas fortemente as bandas relativas aos modos de adsorção fora do plano, para o anel paralelo à superfície, e aos modos de adsorção no plano, para o anel perpendicular à superfície. Também foram intensificadas por efeito de SERS as bandas dos modos no plano  $\nu(\text{CC})$  e  $\nu(\text{CN})$ , a 1578, 1552 e 1231  $\text{cm}^{-1}$ , e  $\delta(\text{CH})$ , a 1415 e 1281  $\text{cm}^{-1}$ , e a banda fora do plano  $\tau(\text{CCCC})$ , a 433  $\text{cm}^{-1}$ .

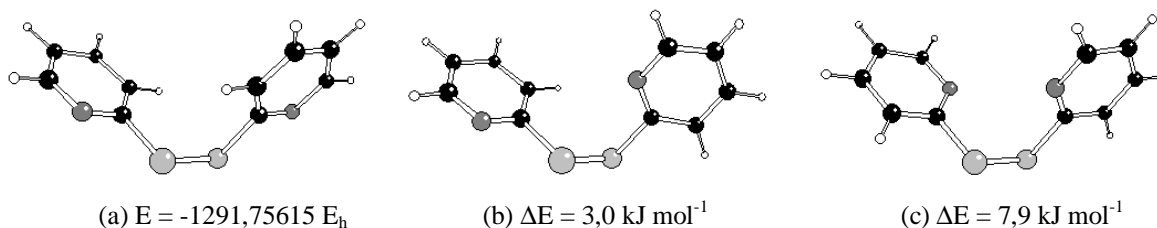
As semelhanças encontradas entre o espectro de SERS de 2dtpy e o espectro de Raman do complexo **1**, estão de acordo com a estreita relação entre complexação e adsorção envolvendo ligandos orgânicos a centros de prata.<sup>21-23</sup> De uma maneira geral, as bandas apresentadas pelo espectro de SERS de 2dtpy são também observadas no espectro de Raman do complexo **1** e sofrem desvios semelhantes quando comparadas com a posição das bandas no espectro de Raman de 2dtpy sólido. As semelhanças verificadas no espectro de SERS de sistemas aromáticos em colóides de Ag e no espectro de Raman do correspondente complexo de Ag, têm sido associadas a uma posição do anel aromático perpendicular à superfície de prata.<sup>21-23</sup> As semelhanças apresentadas pelos espectros de SERS e de Raman do complexo **1**, podem estar relacionadas com uma posição perpendicular do anel aromático na superfície da prata (Figura 5.6 b). Contudo, a diferença na intensidade relativa das bandas no espectro de SERS e de Raman do complexo **1**, indica que o modo de adsorção de 2dtpy não deve consistir exclusivamente numa posição perpendicular dos anéis aromáticos, em concordância com ambas as posições de adsorção representadas na Figura 5.6 a e b. O modo de elongação Ag–S,  $\nu(\text{Ag–S})$ , pode ser atribuído à banda a 221  $\text{cm}^{-1}$  no espectro de Raman do complexo **1** e à banda a 228  $\text{cm}^{-1}$  no espectro de SERS, tal como foi descrito para outros ligandos aromáticos ambidentados.<sup>21,22,24</sup>

O espectro de Raman do filme Ag/2dtpy é claramente semelhante ao espectro de SERS de 2dtpy, indicando que o modo de interacção de 2dtpy com a prata deverá ser muito próximo em ambos os casos, no que diz respeito aos átomos que se ligam à prata e à posição de adsorção das moléculas de 2dtpy. A única diferença visível entre os dois espectros é a ausência da banda atribuída a  $\nu(\text{S–S})$  no espectro de Raman do filme, mas presente no espectro de SERS a 540  $\text{cm}^{-1}$ . Este facto não exclui a esperada interacção

enxofre-prata, a banda poderá apenas não ter sido intensificada como no sistema coloidal Ag/2dtpy ou poderá mesmo ter ocorrido quebra da ligação S–S na formação do filme.

Os espectros de Raman recolhidos mostram bandas na região 3000-3150 cm<sup>-1</sup> atribuídas às elongações  $\nu(\text{CH})$ , muito fortes para 2dtpy e para o complexo **1**, e com uma intensidade muito menor nos espectros de SERS de 2dtpy e do filme Ag/2dtpy. A menor intensidade das bandas  $\nu(\text{CH})$  no espectro de SERS<sup>21-23</sup> mostra que ambos os anéis aromáticos não deverão estar perpendiculares à superfície da prata, mas por serem detectadas também não deverão estar paralelos; sugerindo que o modo de adsorção será o apresentado na Figura 5.6 a.

Efectuaram-se cálculos *ab initio* para a molécula 2dtpy obtendo-se as conformações possíveis apresentadas na Figura 5.7, juntamente com as respectivas energias relativas. Pode assumir-se que a molécula 2dtpy apresenta três conformações distintas na presença de superfícies de prata. No que diz respeito à geometria dos confórmeros, o ângulo CS–SC vai de 83° a 87°, enquanto que o ângulo de inclinação SS–CC (ou N) varia de 0° a 28°. Considerando a conformação mais estável, correspondente ao mínimo de energia (Figura 5.7 a), e dependendo do átomo dador que interacciona com a prata metálica, há duas situações principais para a orientação relativa dos anéis de piridina de 2dtpy relativamente à superfície da prata: os dois anéis de piridina podem encontrar-se numa posição inclinada relativamente à superfície da prata (Figura 5.6 a), ou um dos anéis pode estar paralelo à superfície e o outro numa posição perpendicular (Figura 5.6 b).

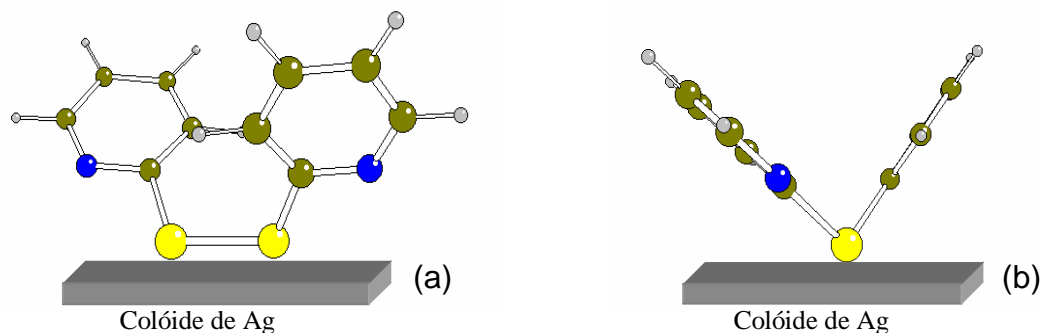


**Figura 5.7** Estruturas optimizadas dos confórmeros de 2dtpy de menor energia. Energia absoluta para a forma mais estável (a) e energias relativas para as restantes (b e c).

Os estudos de SERS, e em acordo com os cálculos *ab initio*, sugerem que o modo de adsorção de moléculas de 2dtpy em superfícies de Ag é aquele em que os dois átomos de enxofre de 2dtpy interaccionam com a prata e os dois anéis de piridina se encontram numa posição inclinada representada na Figura 5.8. Considerando as semelhanças entre o



espectro de SERS do ligando 2dtpy e o espectro de Raman do filme Ag/2dtpy, esta posição é, possivelmente, a posição adoptada pelas moléculas de 2dtpy na superfície de nanopartículas de Ag no filme Ag/2dtpy.

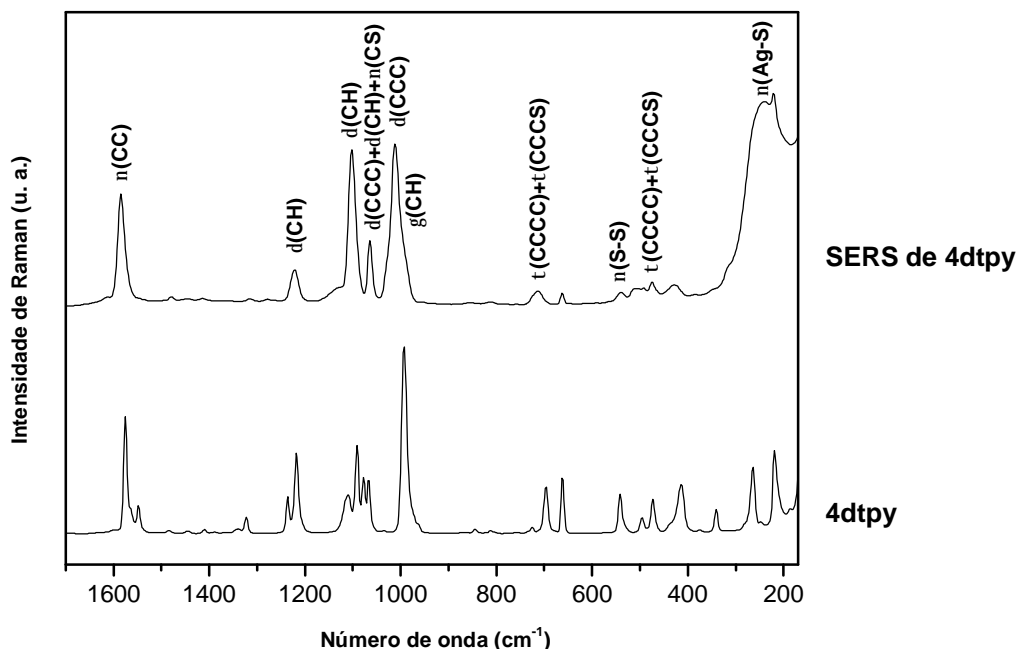


**Figura 5.8** Modo de adsorção sugerido para 2dtpy numa superfície de prata: (a) vista geral e (b) vista ao longo do eixo S–S.

#### 5.4.2 4,4'-Ditiopiridina

Na Figura 5.9 são apresentados o espectro de difusão de Raman do ligando 4dtpy e o respectivo espectro de SERS. Os dados espectroscópicos obtidos (infravermelho, Raman e SERS) para o ligando 4dtpy e para o complexo [Ag(4dtpy)]NO<sub>3</sub> **2** encontram-se na Tabela 5.2. Não foi possível obter o espectro de difusão de Raman do complexo **2** devido à sua instabilidade quando submetido a radiação laser, mesmo utilizando uma potência de laser muito baixa (15 mW).

Tal como a molécula 2dtpy, o isómero 4dtpy apresenta um sinal de SERS forte quando adsorvido em colóides de Ag. O espectro de SERS de 4dtpy mostra intensificação forte de bandas relativas aos modos vibracionais no plano e fora do plano. A banda muito forte a 1012 cm<sup>-1</sup>, atribuída a  $\delta(\text{CCC})$ , continua a ser a banda mais forte, como no espectro de Raman de 4dtpy sólido (a 993 cm<sup>-1</sup>). Todavia, a intensificação mais significativa no espectro de SERS ocorre para a banda a 1102 cm<sup>-1</sup>, atribuída à deformação C–H no plano,  $\delta(\text{CH})$ , observada a 1109 cm<sup>-1</sup> no espectro de Raman de 4dtpy. Também se observa uma intensificação forte da banda atribuída à deformação fora do plano,  $\gamma(\text{CH})$ , a qual surge como um ombro de intensidade forte a 994 cm<sup>-1</sup> no espectro de SERS de 4dtpy, enquanto que no espectro de Raman de 4dtpy é observada como um ombro de intensidade fraca a 965 cm<sup>-1</sup>. Os desvios de 19 e 29 cm<sup>-1</sup> para as bandas, respectivamente,  $\delta(\text{CCC})$  a 1012 cm<sup>-1</sup>



**Figura 5.9** Espectro de SERS do ligando 4dtpy num colóide aquoso de Ag e espectro de Raman do ligando 4dtpy sólido.

e  $\gamma(\text{CH})$  a  $994\text{ cm}^{-1}$  no espectro de SERS, relativamente ao espectro de Raman de 4dtpy, resultam da interação de 4dtpy com a superfície de prata. O espectro de SERS mostra outras intensificações por efeito de SERS das bandas relativas aos modos no plano a:  $1585\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à elongação  $\nu(\text{CC})$ ;  $1222\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à deformação  $\delta(\text{CH})$ ;  $1064\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à combinação dos modos de deformação no plano CCC e CH e modo de elongação CS,  $\delta(\text{CCC}) + \delta(\text{CH}) + \nu(\text{CS})$ ; e  $429$  e  $662\text{ cm}^{-1}$ , devidos a deformações do anel no plano,  $\delta(\text{CCC})$ . Outras bandas intensificadas no espectro de SERS relativas a modos fora do plano são a combinação dos modos de torção do anel  $\tau(\text{CCCC}) + \tau(\text{CCCS})$ , a  $475$  e  $713\text{ cm}^{-1}$ , e a deformação fora do plano C–S,  $\gamma(\text{CS})$ , a  $221\text{ cm}^{-1}$ .

No espectro de SERS, a banda atribuída ao modo de elongação S–S diminui muito de intensidade e desvia-se para  $539\text{ cm}^{-1}$  (a  $542\text{ cm}^{-1}$  no espectro de Raman de 4dtpy), evidenciando o envolvimento dos dois átomos de S na adsorção à superfície da prata. A diminuição relativa da intensidade na banda  $\nu(\text{S–S})$  indica que a ligação S–S se encontra, possivelmente, paralela à superfície, já que as maiores intensificações são observadas, geralmente, para os modos vibracionais normais à superfície. O modo de elongação Ag–S foi atribuído à banda a  $239\text{ cm}^{-1}$  no espectro de SERS.

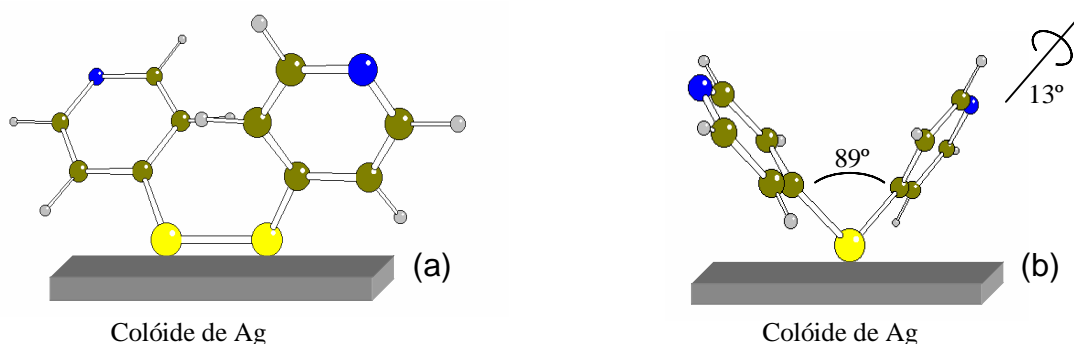
**Tabela 5.2** Dados espectroscópicos de Infravermelho, Raman e SERS para 4dtpy e [Ag(4dtpy)]NO<sub>3</sub> (cm<sup>-1</sup>).

4dtpy		[Ag(4dtpy)]NO <sub>3</sub> <b>2</b>	SERS 4dtpy	Atribuição <sup>a</sup>
Infravermelho	Raman	Infravermelho		
	3140			v(CH)
3078 mf	3087			v(CH)
3033 f	3045	3035 mf	3054	v(CH)
3003 f	3004			v(CH)
2949 mf	2958			v(CH)
		1768 mf		
1645 f		1635 f		
1572 mF	1575	1571 F	1585	v(CC)
1543 F	1548	1545 f		v(CC)+v(CN)
1479 F		1479 m		δ(CH)+v(CC)+v(CN)
1406 F		1404 om		δ(CH)
		1382 mF		v(NO)
		1367 mF		
1315 m	1323	1318 f		δ(CH)
1228 m	1236			v(CC)+v(CN)
	1218	1218 f	1222	δ(CH)
1107 f	1109		1102	δ(CH)
1089 f	1091	1094 mf		δ(CCC)+δ(CH)+v(CS)
1078 f	1077			δ(CCC)+δ(CH)+v(CS)
1066 m	1067	1062 f	1064	δ(CCC)+δ(CH)+v(CS)
989 m	993	997 mf	1012	δ(CCC)
960 om	965		994	γ(CH)
	845	834 f		γ(CH)
800 mF	812	806 m		γ(CH)
723 m	725		713	τ(CCCC)+τ(CCCS)
696 mF	696	700 m		δ(CCC)+v(CS)
	662		662	δ(CCC)
540 f	542		539	v(S-S)
484 mF	496	491 m		τ(CCCC)+τ(CSSC)
	473		475	τ(CCCC)+τ(CCCS)
408 f	414	418 mf	429	δ(CCC)+v(CS)
	341			δ(CCS)
	264			δ(CCS)
			239	v(Ag-S)
	219		221	γ(CS)

<sup>a</sup> v alongação, δ deformação no plano, γ deformação fora do plano e τ torsão.

O espectro de Raman de 4dtpy apresenta bandas muito fortes na região  $2870\text{--}3150\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas a modos de elongação C–H,  $\nu(\text{CH})$ . Na mesma região, no espectro de SERS de 4dtpy observa-se apenas uma banda muito fraca e larga a  $3054\text{ cm}^{-1}$ , o que sugere uma posição inclinada dos anéis de piridina na superfície de prata.

Os cálculos *ab initio* para a molécula 4dtpy conduziram a uma única conformação estável, que se apresenta na Figura 5.10, em oposição à diversidade conformacional obtida para o isómero 2dtpy, resultante da posição do átomo de N no anel. A estrutura tem simetria  $C_2$  e ângulos diedros de *ca*  $89^\circ$  para CS–SC e  $13^\circ$  para CC–SS.



**Figura 5.10** Modo de adsorção sugerido para 4dtpy numa superfície de prata: (a) vista geral e (b) vista ao longo do eixo S–S mostrando os ângulos CS–SC e CC–SS.

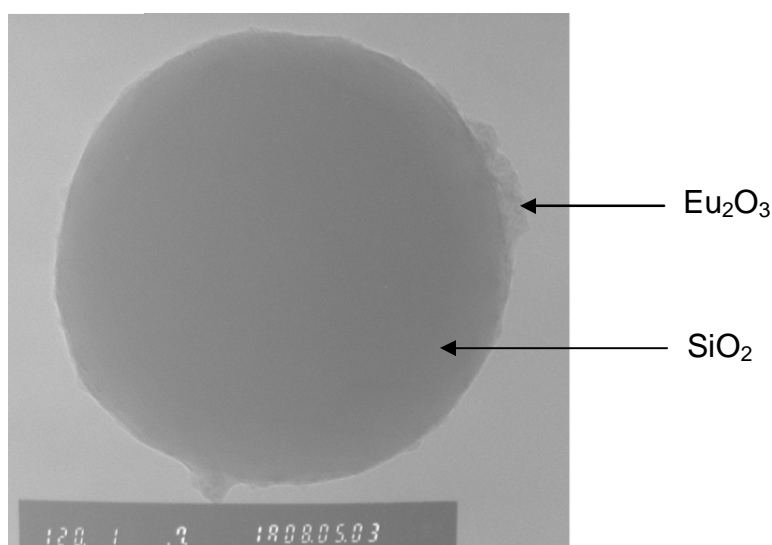
O modo de adsorção de moléculas de 4dtpy em colóides de Ag sugerido é aquele em que a ligação ocorre através dos átomos de S e os anéis de piridina se encontram numa posição inclinada (Figura 5.10). Esta hipótese é suportada pelos estudos de SERS, pela forte intensificação das bandas relativas aos modos vibracionais no plano e fora do plano no espectro de SERS, pela diminuição relativa da intensidade da banda  $\nu(\text{S–S})$ , e pela baixa intensidade da banda  $\nu(\text{CH})$ , e pelos cálculos *ab initio*.

## 5.5 Nanopartículas compósitas de $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ acopladas a nanopartículas de Ag

Revestiram-se nanopartículas de sílica amorfa com óxido de európio(III) dando origem a nanopartículas compósitas de  $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ . Esta escolha teve por base o facto do sistema  $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , ser um fraco emissor, e portanto ser facilmente detectado um eventual

efeito de intensificação da fotoluminescência por parte do  $\text{Eu(III)}$ . As nanopartículas compósitas de  $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  foram preparadas através do método descrito por Ramesh *et al.*,<sup>25</sup> e do método sol-gel de Stöber.<sup>26</sup> As nanopartículas compósitas de  $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  foram, por sua vez, revestidas *in situ* com o filme  $\text{Ag}/2\text{dtpy}$ , dando origem, respectivamente, ao nanocompósito de  $(\text{Ag}/2\text{dtpy})/\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ .

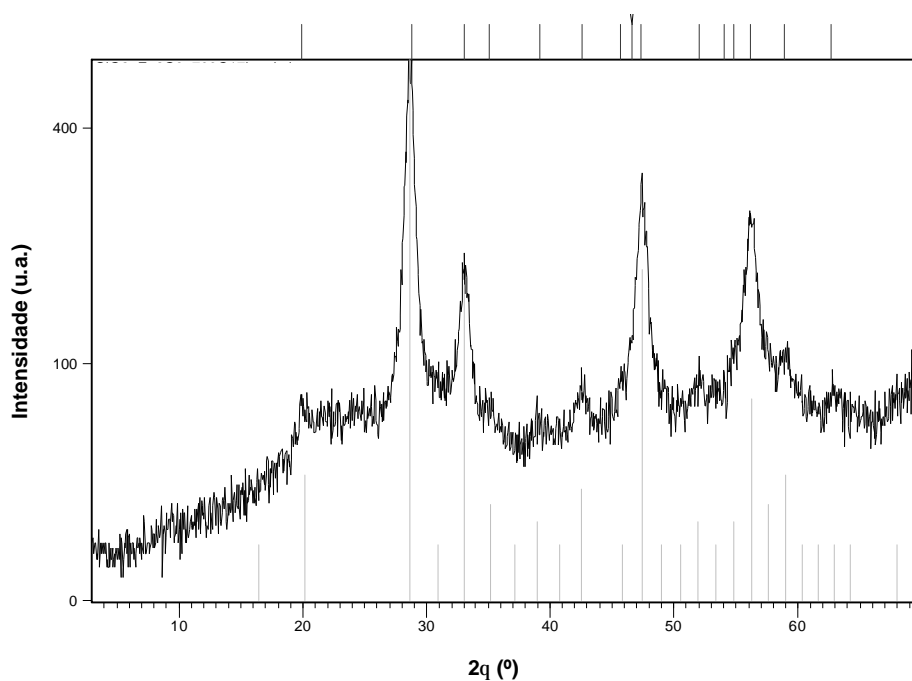
A presença de nanopartículas compósitas de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  foi confirmada por TEM e por difracção de raios-X de pós. A Figura 5.11 é uma imagem de TEM típica de uma nanopartícula de  $\text{SiO}_2$  revestida com capa de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . A análise por EDS confirmou a presença de európio neste tipo de partículas.



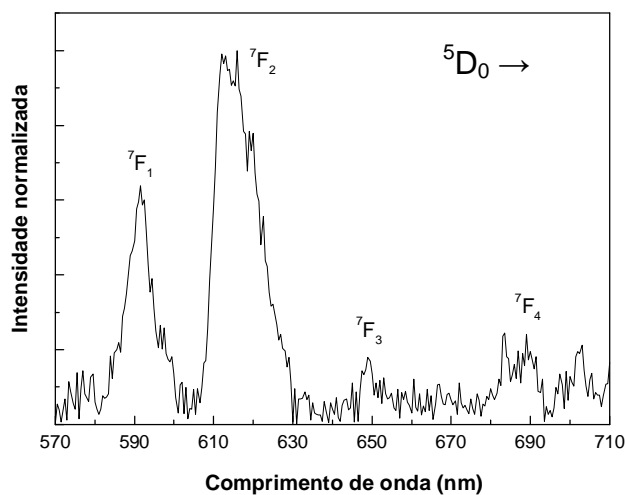
**Figura 5.11** Imagem de TEM de  $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ .

O difractograma de raios-X de pós, apresentado na Figura 5.12, é elucidativo no que diz respeito à presença de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  no nanocompósito de  $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  como fase cristalina (código de referência na ICDD: 00-043-1008) na amostra compósita.

A emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  nas nanopartículas compósitas de  $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  só foi detectada a baixa temperatura (12 K), Figura 5.13. O revestimento destas nanopartículas compósitas de  $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  com o filme  $\text{Ag}/2\text{dtpy}$  deu origem ao sistema designado por  $(\text{Ag}/2\text{dtpy})/\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , que não emite de forma eficiente à temperatura ambiente, e consequentemente não apresentou intensificação de luminescência significativa.



**Figura 5.12** Difratograma de raios-X de pós de  $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  e valores tabelados para a fase cristalina  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (linhas verticais).



**Figura 5.13** Espectro de emissão das nanopartículas compósitas de  $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , medido a 12 K com excitação a 395 nm.

Apesar deste resultado, este sistema merece uma investigação futura mais detalhada. Por exemplo, pode suceder que preparando previamente as nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  revestida com o filme de Ag e procedendo-se ao revestimento posterior com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , ocorra a intensificação da luminescência. Também uma perspectiva de continuação deste

trabalho, seria a utilização de nanopartículas compósitas contendo centros de Eu(III) eficientes em emissão de luz, ao contrário do que sucede com o Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 5.6 Conclusões

Sintetizaram-se os complexos de fórmula geral [Ag(2dtpy)]NO<sub>3</sub> **1** e [Ag(4dtpy)]NO<sub>3</sub> **2**, que foram caracterizados por espectroscopia vibracional, RMN de <sup>1</sup>H e análise elementar.

A redução dos complexos **1** e **2** com NaBH<sub>4</sub> conduziu a resultados diferentes: o complexo **1** originou filmes finos de prata nanoestruturados estabilizados por moléculas de 2dtpy (filme Ag/2dtpy), enquanto que o complexo **2** deu origem a uma solução coloidal aquosa de Ag. A solução do filme Ag/2dtpy em DMSO (colóide Ag/2dtpy), apresenta uma banda larga na região do visível característica da ressonância de plasmão de nanopartículas produzidas por redução de complexos de Ag(I). No espectro electrónico do colóide Ag/2dtpy observa-se ainda uma banda a 360 nm, que desaparece após submeter a solução do colóide a ultra-sons, sugerindo a existência de uma estrutura híbrida inorgânico/orgânico contendo pequenas nanopartículas de Ag a interactuar entre si como resultado da passivação da sua superfície com moléculas de 2dtpy.

Os modos de adsorção das moléculas 2dtpy e 4dtpy à superfície de nanopartículas de Ag foram investigados por estudos de SERS e com o apoio de cálculos *ab initio* das frequências de vibração e energia de possíveis conformeros das moléculas. Os isómeros 2dtpy e 4dtpy revelaram um comportamento similar na adsorção em superfícies de prata, a qual se deduziu ocorrer através dos dois átomos de enxofre com os dois anéis de piridina numa posição inclinada. Pelo que, em princípio, não será este o factor determinante que explica o diferente comportamento entre os ligandos na formação do filme de prata.

Revestiram-se nanopartículas compósitas de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> com filmes nanoestruturados de Ag (filme Ag/2dtpy), baseados no complexo [Ag(2dtpy)]NO<sub>3</sub> **1**, dando origem a nanocompósitos contendo Eu(III) e prata, (Ag/2dtpy)/Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>.

Investigou-se a fotoluminescência emitida pelo ião Eu<sup>3+</sup>, no caso dos nanocompósitos de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> e de (Ag/2dtpy)/Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, mas os resultados obtidos não evidenciaram intensificação da luminescência. O sistema (Ag/2dtpy)/Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>,

nanopartículas compósitas de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> revestidas com filmes nanoestruturados de Ag (filme Ag/2dtpy), não emite eficientemente à temperatura ambiente, nas condições experimentais investigadas neste trabalho, apesar da presença de prata metálica.

## 5.7 Parte experimental

### 5.7.1 Síntese de [Ag(2dtpy)]NO<sub>3</sub> e [Ag(4dtpy)]NO<sub>3</sub>, **1** e **2**

Foram adicionadas soluções de metanol (15 ml) contendo 2,2'-ditiopiridina ou 4,4'-ditiopiridina (222 mg; 1 mmol), com agitação, a soluções aquosas de AgNO<sub>3</sub> (171 mg; 1 mmol). Os precipitados brancos formados, foram filtrados, lavados com água destilada e secos em exsiccador com sílica gel. No caso em que se utilizou o ligando 2,2'-ditiopiridina obteve-se o composto **1** (281 mg; 72 %), e no caso em que utilizou o ligando 4,4'-ditiopiridina obteve-se o composto **2** (361 mg; 93 %).

As fórmulas propostas para os complexos são baseadas nos valores de análise elementar, que se apresentam na Tabela 5.3, e na caracterização espectroscópica.

**Tabela 5.3** Dados de análise elementar<sup>a</sup> (%) dos complexos **1-2**

Composto	C	N	H	S
[Ag(2dtpy)]NO <sub>3</sub> <b>1</b>	28,6 (30,8)	10,1 (10,8)	2,4 (2,1)	16,0 (16,4)
[Ag(4dtpy)]NO <sub>3</sub> <b>2</b>	28,4 (30,8)	10,3 (10,8)	2,6 (2,1)	16,3 (16,4)

<sup>a</sup> valores calculados entre parênteses

### 5.7.2 Preparação de filmes nanoestruturados de [Ag(2dtpy)]NO<sub>3</sub>

Foi adicionada, gota a gota, uma suspensão do complexo de Ag **1** (15,6 mg; 0,026 mmol) em tolueno (75 ml), previamente submetida a ultra-sons, a uma solução aquosa (75 ml) de NaBH<sub>4</sub> (0,17 %). A mistura foi agitada vigorosamente durante 1 h, até completa redução da Ag(I).



A redução do complexo **1** produziu um filme de Ag (filme Ag/2dtpy), de cor púrpura, formado na interface das soluções aquosa/orgânica. A mistura foi transferida para um funil de separação, decantou-se a fase aquosa e lavaram-se a fase orgânica e o filme com água destilada. O filme obtido adere fortemente a superfícies de vidro permitindo a sua deposição sobre substratos de vidro através do processo *dip-coating*.

### 5.7.3 Preparação de amostras para SERS

Prepararam-se soluções aquosas coloidais de Ag através da redução de AgNO<sub>3</sub> com citrato de sódio utilizando o método de Lee-Meisel.<sup>27</sup> Refluxou-se uma solução aquosa (50 cm<sup>3</sup>) de AgNO<sub>3</sub> (8,5 mg; 0,05 mmol) durante 10 minutos e adicionou-se, gota a gota e com agitação vigorosa, uma solução aquosa de citrato de sódio (1 %, 1 cm<sup>3</sup>). Ao fim de 20 minutos, a solução passou de incolor a cor de laranja escura até se transformar num colóide verde escuro que refluxou durante 45 minutos.

As soluções de 2dtpy e 4dtpy para SERS foram preparadas da mesma forma: adicionaram-se soluções (10 µl) de 2dtpy ou 4dtpy (0,1 mmol) em metanol (1 cm<sup>3</sup>) a soluções do colóide de Ag preparado (1 cm<sup>3</sup>), tal que a concentração de 2dtpy ou 4dtpy fosse igual a 10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup>. A agregação do colóide foi induzida por adição de uma solução aquosa de MgCl<sub>2</sub> (2 M, 1 gota) e para estabilizar o colóide utilizou-se uma solução aquosa (1 gota) de polivinilpirrolidona (0,1 g em 10 cm<sup>3</sup>).

### 5.7.4 Preparação de nanopartículas compósitas de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> e (Ag/2dtpy)/Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>

Para preparar as nanopartículas de SiO<sub>2</sub>, adicionou-se TEOS (0,78 ml) a uma mistura de etanol absoluto (5 ml) e água (0,06 g). Esta mistura permaneceu em repouso durante 30 minutos. Adicionou-se depois uma solução de NH<sub>4</sub>OH (25 %, 2 ml) e permaneceu em repouso mais 30 minutos. As nanopartículas de SiO<sub>2</sub> assim obtidas foram filtradas, lavadas abundantemente com água e secas em exsiccador com sílica gel.

A uma suspensão aquosa (100 ml) de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> (0,5 g) adicionou-se EuCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (0,01 g) e NH<sub>4</sub>OH (25 %, 10 ml), gota a gota. Esta mistura foi submetida a ultra-sons durante 1 h em banho de gelo, filtrou-se, lavou-se abundantemente com água e

secou-se o produto em exsiccador com sílica gel. As nanopartículas de sílica revestidas com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ( $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ) foram obtidas por calcinação da amostra (a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ ) sob corrente de ar comprimido durante 17 h.

A deposição do filme de prata Ag/2dtpy nas nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  foi efectuada do seguinte modo. O filme foi preparado tal como descrito na secção 5.7.2 e após decantar a fase aquosa, o filme na fase orgânica foi lavado com água destilada. O filme de prata foi depositado nas partículas de  $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ . As nanopartículas compósitas de  $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  foram revestidas com o filme Ag/2dtpy dando origem às nanopartículas (Ag/2dtpy)/ $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  que foram posteriormente secas ao ar.

## 5.8 Referências

- <sup>1</sup> H. I. S. Nogueira, P. C. R. Soares-Santos, S. M. G. Cruz, T. Trindade, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12/8, 2339-2342.
- <sup>2</sup> H. I. S. Nogueira, S. M. G. Cruz, P. C. R. Soares-Santos, P. J. Ribeiro-Claro, T. Trindade, *J. Raman Spectrosc.*, **2003**, 34/5, 350-356.
- <sup>3</sup> O. L. Malta, P. A. Santa-Cruz, G. F. de Sá, F. Auzel, *J. Luminescence*, **1985**, 33, 261.
- <sup>4</sup> S. T. Selvan, T. Hayakawa, M. Nogami, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 7064.
- <sup>5</sup> T. Hayakawa, S. T. Selvan, M. Nogami, *J. Non-Cryst. Solids*, **1999**, 259, 16.
- <sup>6</sup> T. Hayakawa, S. T. Selvan, M. Nogami, *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, 74, 1513.
- <sup>7</sup> M. M. Kadooka, L. G. Warner, K. Seff, *Inorg. Chem.*, **1976**, 15, 812.
- <sup>8</sup> M. M. Kadooka, E. Hilti, L. G. Warner, K. Seff, *Inorg. Chem.*, **1976**, 15, 1186.
- <sup>9</sup> M. Fleischmann, P. J. Hendra, A. J. McQuillan, *Chem. Phys. Lett.*, **1974**, 26, 163.
- <sup>10</sup> J. A. Creighton, C. G. Blatchford, M. G. Albrecht, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, **1979**, 75, 790.
- <sup>11</sup> J. A. Creighton, *Anal. Proc.*, **1993**, 30, 28.
- <sup>12</sup> R. K. Chang, T. E. Furtak (Eds.), *Surface Enhanced Raman Scattering*, Plenum Press, New York, **1982**.
- <sup>13</sup> J. A. Creighton, *Surf. Sci.*, **1983**, 124, 209.
- <sup>14</sup> J. A. Creighton, *Surf. Sci.*, **1985**, 158, 211.
- <sup>15</sup> M. Moskovits, *J. Chem. Phys.*, **1982**, 77, 4408.
- <sup>16</sup> M. Moskovits, J. S. Suh, *J. Phys. Chem.*, **1984**, 88, 5526.
- <sup>17</sup> L.W. Yang, S. Liu, S. J. Rettig, C. Orvig, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 4921.
- <sup>18</sup> C. F. Bohren, D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley, New York, **1983**.
- <sup>19</sup> J. P. Novak, D. L. Feldheim, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 3979.
- <sup>20</sup> N.P.G. Roedges, *A guide to the complete interpretation of infrared spectra of organic structures*, J. Wiley & Sons, London, U.K., **1994**.
- <sup>21</sup> W. P. Griffith, T. Y. Koh, *J. Raman Spectrosc.*, **1995**, 26, 1067.
- <sup>22</sup> H. I. S. Nogueira, *Spectrochim. Acta, Part A*, **1998**, 54, 1461.
- <sup>23</sup> H. I. S. Nogueira, S. M. O. Quintal, *Spectrochim. Acta Part A*, **2000**, 56, 959.

- <sup>24</sup> S. B. Lee, K. Kim, M. S. Kim, *J. Raman Spectrosc.*, **1991**, 22, 811.
- <sup>25</sup> S. Ramesh, H. Minti, R. Reisfeld, A. Gedanken, *Optical Materials*, **1999**, 13, 67.
- <sup>26</sup> W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.*, **1968**, 26, 62.
- <sup>27</sup> P. C. Lee, D. J. Meisel, *J. Phys. Chem.*, **1982**, 86, 3391.



# Apêndices

---



## Apêndice 1 - Reagentes e técnicas de caracterização

Neste apêndice 1 é referida a origem comercial dos reagentes e solventes utilizados e descrevem-se de forma sucinta as condições experimentais das diversas técnicas utilizadas na caracterização das amostras.

### Reagentes e solventes

Os reagentes de origem comercial foram usados sem qualquer processo de purificação adicional e foram fornecidos pela Aldrich, Merck e Aventis R&T.

Os solventes usados de grau p.a. foram fornecidos pela LabScan, Panreac e Merck.

### Análise de AFM

Na análise de AFM foi utilizado um MultiMode Scanning Probe Microscopy, com um controlador NanoScopeIIIa, no modo de contacto (*tapping*).

### Análise elementar

As análises dos elementos C, H, N e S foram efectuadas em três analisadores: Leco CHNS 932, na Universidade de Aveiro, para a generalidade das amostras, Exeter Analytical CE 440, na Universidade de Cambridge, UK, para as amostras **1-3**/capítulo 3, e FISIONS EA1108, na Universidade de Santiago de Compostela, Espanha, para a amostra **10**/capítulo 4.

### Cálculos *ab initio*

Os cálculos *ab initio* foram efectuados utilizando o programa *Gaussian 98*<sup>1</sup> correndo num computador pessoal. As estruturas moleculares foram optimizadas a um nível padrão de B3LYP/6-31G\*.<sup>2,3</sup> Os números de onda harmónicos vibracionais foram calculados ao mesmo nível utilizando derivadas analíticas de segunda ordem. Por comparação com os números de onda experimentais, os valores calculados foram tabelados



usando o factor de correcção de 0,9614.<sup>4</sup> A diferença r.m.s. (*rout mean square*) entre os números de onda observados e calculados é inferior a 10 cm<sup>-1</sup> (3 %).

## **Cromatografias**

Nas cromatografias em coluna utilizou-se sílica gel 60 (Merck) de granulometria 0,063-0,200 mm.

## **Difracção de raios-X**

Os difractogramas de raios-X de pós foram registados num difractómetro Philips X'Pert MPD usando radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) a 40 kV/50 mA.

As medidas de difracção raios-X de cristal único foram efectuadas em dois difractómetros: MAR ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) equipado com um monocromador de grafite e usando radiação Mo-K $\alpha$ , da Universidade de Reading, UK, para os complexos **5**, **7**, **13**, **15**/Capítulo 2; e Nonius Kappa CCD ( $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$ ) equipado com um monocromador de grafite e usando radiação Mo-K $\alpha$ , da Universidade de Cambridge, UK, para os complexos **1-4**/Capítulo 2, **1-4**/Capítulo 3, **10**/Capítulo 4.

As estruturas foram resolvidas utilizando o programa SHELXS<sup>5</sup> e os diagramas de ORTEP foram desenhados no programa PLATON.<sup>6</sup>

## **Espectrometria de massa**

Os espectros de massa de MALDI-TOF foram determinados num espectrómetro Brüker Autoflex Maldi, usando a matriz HCCA (ácido  $\alpha$ -ciano-hidroxicinâmico), na Universidade de Santiago de Compostela, Espanha.

## **Espectroscopia electrónica**

Os espectros de absorção no UV/Vis foram registados num espectrofotómetro Jasco V-560, numa gama de comprimento de onda 200-900 nm e com uma velocidade de varrimento de 200 nm/minuto. As amostras em solução foram colocadas em células de

quartzo com 1 cm de largura e usou-se o solvente como referência. Os espectros de reflectância difusa para as amostras sólidas foram obtidos usando como referência MgO.

### **Espectroscopia de luminescência**

As medições de fotoluminescência (amostras de Sm, Eu, Gd e Tb) foram efectuadas (10-300 K) num espectrómetro Jobin Yvon-Spex HR 460, acoplado a um fotomultiplicador Hamamatsu R928. Utilizou-se como fonte de excitação um feixe de laser de He-Cd (325 nm e  $P = 30$  mW) ou uma lâmpada de arco de Xe (150 W) acoplados a um monocromador Jobin Yvon-Spex TRIAX 180. Todos os espectros foram corrigidos para a resposta do detector. Os espectros de fotoluminescência e os tempos de vida para os compostos **10**, **13**/capítulo 4 foram registados (10-300 K) num espectrómetro Fluorolog-3 Jobin Yvon-Spex com um monocromador de emissão Triax 320, acoplado a um fotomultiplicador Hamamatsu R928.

Os espectros de emissão na região do infravermelho (amostras de Er) foram registados (77-300 K) num espectrómetro com transformadas de *Fourier* Brüker IFS 66v acoplado a um fotodíodo de Ge North-Coast EO-817 arrefecido à temperatura do azoto líquido (77 K). Utilizou-se um laser de  $\text{Ar}^+$  como fonte de excitação (514,5 nm).

O espectro de triboluminescência foi obtido triturando os cristais usando uma fibra óptica de elevada sensibilidade UV/Vis.

Os tempos de vida foram determinados utilizando uma lâmpada de arco de Xe de pulsos (5 mJ/pulso, largura de banda 3  $\mu\text{s}$ ) acoplada a um monocromador Kratos GM-252 e a um fosforímetro Spex 1934 C.

### **Espectroscopia de RMN**

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  das amostras em solução foram adquiridos em espectrómetros Brüker: AMX300 ( $^1\text{H}$ , 300,13 MHz;  $^{13}\text{C}$  75,47 MHz) e AVANCE 500 ( $^1\text{H}$ , 500,13 MHz;  $^{13}\text{C}$  125,758 MHz).

Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  das amostras no estado sólido foram adquiridos num espectrómetro Brüker AVANCE 400 a 100,6 MHz. O espectro do composto **13**/capítulo 2 foi colectado com desacoplamento de alta potência de  $^1\text{H}$  usando o programa “echo” e os

restantes espectros foram obtidos usando polarização cruzada e rotação segundo o ângulo mágico (CP MAS).

Os desvios químicos ( $\delta$ ) estão indicados em ppm relativamente ao tetrametilsilano ou ao solvente utilizado.

### **Espectroscopia vibracional**

Os espectros de absorção no infravermelho foram registados a partir de pastilhas de KBr (1 %) num espectrómetro com transformadas de *Fourier*, Mattson 7000, para uma gama de números de onda de 200 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução 4  $\text{cm}^{-1}$  e 32 acumulações.

Os espectros de difusão de Raman e de SERS foram obtidos utilizando um espectrómetro com transformadas de *Fourier*, Brüker RFS100/S (laser Nd:YAG, excitação 1064 nm), numa gama de números de onda de 50 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução 4  $\text{cm}^{-1}$  e número de acumulações e potência de laser diversos (em função da amostra). Os espectros foram obtidos a partir de amostras sólidas (difusão de Raman) ou a partir das amostras colocadas em tubos capilares de vidro (SERS).

### **Microscopia electrónica de varrimento e Espectroscopia de energia dispersiva**

A microscopia electrónica de varrimento (SEM) e as análises por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foram efectuadas num microscópio FEG-SEM Hitachi S4100 a operar a 25kV. Para realizar estas análises, as amostras são colocadas num substrato de alumínio como suspensões em acetona ou etanol que depois de evaporadas são cobertas com um filme de carbono.

### **Microscopia electrónica de transmissão e Difracção de electrões**

O filme Ag/2dtpy (Capítulo 5) foi caracterizado por microscopia electrónica de transmissão (TEM) e difracção de electrões, num microscópio Hitachi H-9000 operando a 300 kV. Foi dissolvido o referido filme em DMSO e colocada uma alíquota da amostra numa grelha de cobre revestida com filme de carbono. A amostra  $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  (Capítulo 5) foi dispersa em acetona e utilizando o mesmo método de preparação.

## Referências

- <sup>1</sup> M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *Gaussian 98, Revision A.7* Gaussian: Pittsburgh PA, **1998**.
- <sup>2</sup> A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 5648.
- <sup>3</sup> C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- <sup>4</sup> A. P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 16513.
- <sup>5</sup> G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, Acta Crystallogr., Sect. A*, **1990**, 46, 467; Sheldrick, G. M. *SHELX-97*, University of Göttingen, **1997**.
- <sup>6</sup> A. L. Spek, *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, **1999**.



## Apêndice 2 - Dados cristalográficos

Neste segundo apêndice apresentam-se os dados cristalográficos relativos às estruturas cristalinas que foram resolvidas.

### Capítulo 2

**Tabela 1** Dados cristalográficos e de refinamento estrutural do complexo  $K_2[Tb_2(pic)_8] \cdot 7H_2O$  4.

Fórmula	$C_{48}H_{32}K_2N_8O_{23}Tb_2$
$M$	1484,86
Sistema cristalino	Hexagonal
Grupo espacial	P6(5)
$a$ (Å)	12,7187(2)
$b$ (Å)	12,7187(2)
$c$ (Å)	62,2321(9)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	90
$\gamma$ (°)	120
$V$ (Å <sup>3</sup> )	8718,3(2)
$Z$	6
$D_{\text{calcd}}$ (Mgm <sup>-3</sup> )	1,697
$m$ (mm <sup>-1</sup> )	2,641
$F(000)$	4368
Índices $R$ finais [ $I > 2\sigma(I)$ ] $R_1$ e $wR_2$	0,0402; 0,1068
Índices $R$ (todos os dados) $R_1$ e $wR_2$	0,0518; 0,1136

**Tabela 2** Dados cristalográficos e de refinamento estrutural do complexo [<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>N][Er(pic)<sub>4</sub>].5,5H<sub>2</sub>O **5**.

Fórmula	C <sub>40</sub> H <sub>63</sub> ErN <sub>5</sub> O <sub>13,50</sub>
<i>M</i>	996,22
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	10,554 (12)
<i>b</i> (Å)	12,249(13)
<i>c</i> (Å)	19,338(21)
<i>α</i> (°)	75,06(1)
<i>β</i> (°)	89,41(1)
<i>γ</i> (°)	78,54(1)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2365
<i>Z</i>	2
<i>D</i> <sub>calcd</sub> (Mgm <sup>-3</sup> )	1,398
<i>m</i> (mm <sup>-1</sup> )	1,837
<i>F</i> (000)	5177
Índices <i>R</i> finais [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )] <i>R</i> <sub>1</sub> e <i>wR</i> <sub>2</sub>	0,1074; 0,2078
Índices <i>R</i> (todos os dados) <i>R</i> <sub>1</sub> e <i>wR</i> <sub>2</sub>	0,0722; 0,1912

**Tabela 3** Dados cristalográficos e de refinamento estrutural do complexo [Eu(picOH)<sub>2</sub>(μ-HpicO)(H<sub>2</sub>O)]·3H<sub>2</sub>O **7**.

Fórmula	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> EuN <sub>3</sub> O <sub>13</sub>
<i>M</i>	638,33
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	9,105(13)
<i>b</i> (Å)	18,796(25)
<i>c</i> (Å)	13,531(17)
<i>b</i> (°)	104,86(1)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2238(5)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> <sub>calcd</sub> (gcm <sup>-3</sup> )	1,894
<i>m</i> (mm <sup>-1</sup> )	2,877
<i>F</i> (000)	1264
Índices <i>R</i> finais [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )] <i>R</i> <sub>1</sub> e <i>wR</i> <sub>2</sub>	0,0348; 0,0906
Índices <i>R</i> (todos os dados) <i>R</i> <sub>1</sub> e <i>wR</i> <sub>2</sub>	0,0483; 0,0978



**Tabela 4** Dados cristalográficos e de refinamento estrutural dos complexos [Ln(HnicO)<sub>2</sub>(μ-HnicO)(H<sub>2</sub>O)]·*n*H<sub>2</sub>O (Ln = Eu **13**, Tb **15**).

	<b>13</b>	<b>15</b>
Fórmula	C <sub>18</sub> H <sub>16,50</sub> N <sub>3</sub> O <sub>11,25</sub> Eu	C <sub>18</sub> H <sub>17,50</sub> N <sub>3</sub> O <sub>11,75</sub> Tb
<i>M</i>	606,80	622,77
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	6,575(9)	6,510(9)
<i>b</i> (Å)	12,897(15)	13,076(15)
<i>c</i> (Å)	14,645(17)	14,554(16)
<i>a</i> (°)	82,89(1)	82,22(1)
<i>b</i> (°)	80,79(1)	80,86(1)
<i>g</i> (°)	83,77(1)	82,70(1)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1211(3)	1205
<i>Z</i>	2	2
<i>D</i> <sub>calcd</sub> (Mgm <sup>-3</sup> )	1,696	1,729
<i>m</i> (mm <sup>-1</sup> )	2,652	2,999
Reflexões colectadas	7318	5994
Reflexões únicas [ <i>R</i> <sub>int</sub> ]	4197 [0,0732]	4071 [0,0589]
Índices <i>R</i> finais [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] <i>R</i> <sub>1</sub> e <i>wR</i> <sub>2</sub>	0,0577; 0,1516	0,0674; 0,1858
Índices <i>R</i> (todos os dados) <i>R</i> <sub>1</sub> e <i>wR</i> <sub>2</sub>	0,0641; 0,1553	0,0710; 0,1883

## Capítulo 3

**Tabela 4** Dados cristalográficos e de refinamento estrutural dos complexos **1**, **2** e **3** [<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Ln(2,6-Hdhb)<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (Ln = Sm **1**, Eu **2**, Tb **3**).

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Fórmula	C <sub>67</sub> H <sub>101</sub> N <sub>2</sub> O <sub>22</sub> Sm	C <sub>67</sub> H <sub>101</sub> N <sub>2</sub> O <sub>22</sub> Eu	C <sub>67</sub> H <sub>101</sub> N <sub>2</sub> O <sub>22</sub> Tb
<i>M</i>	1436,85	1438,46	1445,42
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i> (Å)	11,089(2)	11,078(2)	11,061(2)
<i>b</i> (Å)	23,395(5)	23,381(5)	23,371(5)
<i>c</i> (Å)	14,632(3)	14,620(3)	14,598(3)
<i>β</i> (°)	109,87(3)	109,82(3)	109,72(3)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	3569,8(12)	3562,3(12)	3552,6(12)
<i>Z</i>	2	2	2
<i>D</i> <sub>calcd</sub> (gcm <sup>-3</sup> )	1,337	1,341	1,351
<i>μ</i> (mm <sup>-1</sup> )	0,896	0,954	1,069
Reflexões colectadas	26761	17427	32607
Reflexões únicas [ <i>R</i> <sub>int</sub> ]	14390 [0,0336]	12855 [0,0269]	18984 [0,0572]
Índices <i>R</i> finais [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] <i>R</i> <sub>1</sub> e <i>wR</i> <sub>2</sub>	0,0340; 0,0880	0,0363; 0,0829	0,0411; 0,0828
Índices <i>R</i> (todos os dados) <i>R</i> <sub>1</sub> e <i>wR</i> <sub>2</sub>	0,0388; 0,0936	0,0465; 0,0885	0,0584; 0,0889

**Tabela 5** Dados cristalográficos e de refinamento estrutural do complexo [<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>N][2,6-Hdhb](2,6-H<sub>2</sub>dhb) **5**.

Fórmula	C <sub>30</sub> H <sub>47</sub> NO <sub>8</sub>
<i>M</i>	549,69
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 1
<i>a</i> (Å)	13,9840(3)
<i>b</i> (Å)	14,0507(2)
<i>c</i> (Å)	15,4152(4)
<i>α</i> (°)	86,201(6)
<i>β</i> (°)	84,847(7)
<i>γ</i> (°)	89,898(7)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	3009,96(11)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> <sub>calcd</sub> (Mgm <sup>-3</sup> )	1,213
<i>m</i> (mm <sup>-1</sup> )	0,09

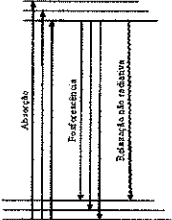
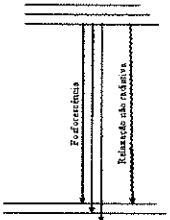
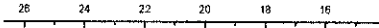
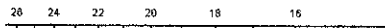
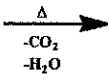
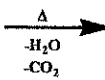
## Capítulo 4

**Tabela 6** Dados cristalográficos e de refinamento estrutural do complexo  $[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_2(\text{acac})] \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_5$  **10**.

Fórmula	$\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_{16}\text{Tb}$
$M$	704,39
Sistema cristalino	Ortorrômico
Grupo espacial	$Pbca$
$a$ (Å)	18,022(4)
$b$ (Å)	15,912(3)
$c$ (Å)	18,556(4)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	5321,2(18)
$Z$	8
$D_{\text{calcd}}$ (gcm <sup>-3</sup> )	1,759
$m$ (mm <sup>-1</sup> )	2,736
$F(000)$	2832
Reflexões colectadas	48500
Reflexões únicas [ $R_{\text{int}}$ ]	6091 [0,0779]
Índices $R$ finais [ $I > 2\sigma(I)$ ] $R_1$ e $wR_2$	0,0357; 0,0642
Índices $R$ (todos os dados) $R_1$ e $wR_2$	0,0672; 0,0734



## Errata

Página	Onde se lê	Deve ler-se
12 - linha 19	Se esta transição	Neste caso, como esta transição
12 - linha 20	Se a transição for acompanhada de	Se num estado excitado ocorrer
13 - figura 1.7		
19 - linha 3	Os alcóxidos metálicos	Os alcóxidos de silício
19 - linhas 12 e 13	a amónia	o hidróxido de amónio
46 - linha 7	centrossimétricos	centrossimétricos
61 - figura 2.32		
62 - linha 10	fica a baixo	é inferior à
68 - linha 6	amónia	hidróxido de amónio
72 - linhas 4 e 5	, no número de componentes de Stark e no perfil das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$ .	e no perfil das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$ e no número de componentes de Stark das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1-4}$ .
76 - linha 19	o nível	do nível
77 - linha 6	diminuição	a diminuição
77 - linha 12	de	e
77 - linha 14	diminuição	a diminuição
80 - tabela 2.15	(3,1)	(3,2)
93 - linha 7	amónia	NH <sub>4</sub> OH
130 - esquema 4.2		
146 - tabela 4.7	Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·C <sub>77</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>5</sub> ·nH <sub>2</sub> O 15 Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·C <sub>77</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>5</sub> ·nH <sub>2</sub> O 16	Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·C <sub>77</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>5</sub> ·1,5H <sub>2</sub> O 15 Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·C <sub>77</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>5</sub> ·3H <sub>2</sub> O 16
157 - linha 8	gausiana	gaussiana
172 - linha 2	dos átomos	os átomos